

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

HATAKEYAMA et al
January 29, 2004
BSKB, CCP
703-205-8000
0101-1058P
20f2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月 9日
Date of Application:

出願番号 特願 2003-194033
Application Number:

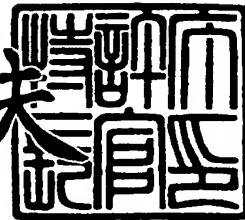
[ST. 10/C] : [JP 2003-194033]

出願人 信越化学工業株式会社
Applicant(s):

2003年10月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 15195
【提出日】 平成15年 7月 9日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 G03F 7/039
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 畠山 潤
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 武田 隆信
【発明者】
【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 28-1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内
【氏名】 渡邊 修
【特許出願人】
【識別番号】 000002060
【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100079304
【弁理士】
【氏名又は名称】 小島 隆司
【選任した代理人】
【識別番号】 100114513
【弁理士】
【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 21416

【出願日】 平成15年 1月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003712

【包括委任状番号】 0203596

【包括委任状番号】 0203599

【プルーフの要否】 要

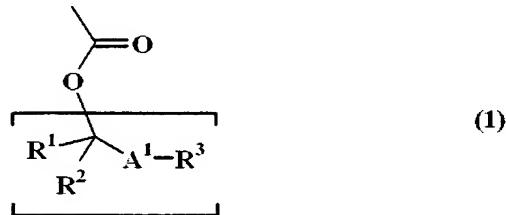
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硅素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（1）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

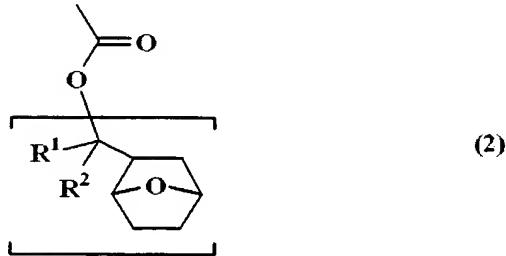
【化1】



(式中、 A^1 はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。 R^3 は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

【請求項 2】 硅素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（2）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

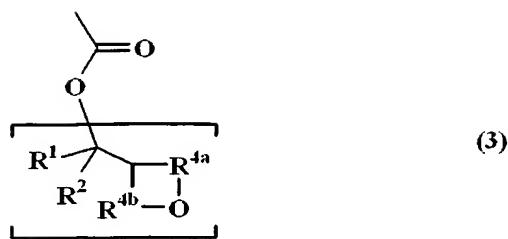
【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、 R^1 、 R^2 は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。)

【請求項 3】 硅素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（3）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

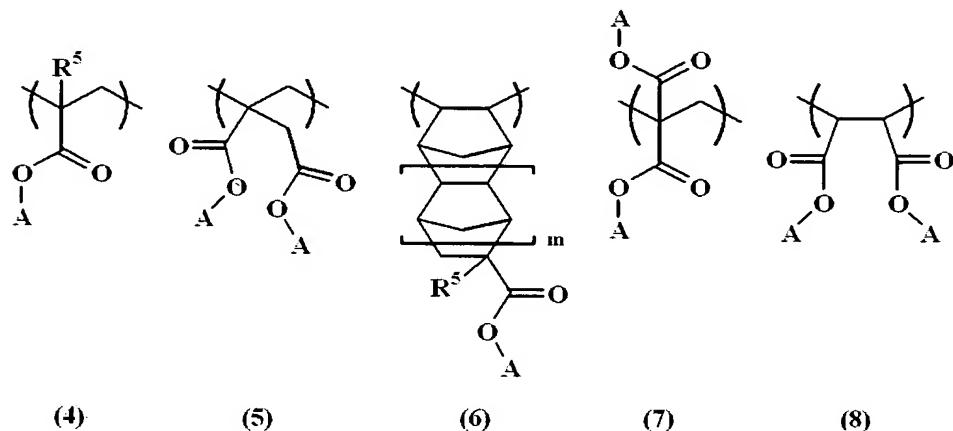
【化3】



(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R^{4a}、R^{4b}はそれぞれ単結合又は炭素数1～4のアルキレン基もしくはアルケニレン基であるが、R^{4a}とR^{4b}との合計炭素数は3～6である。)

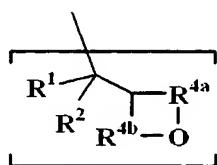
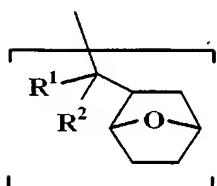
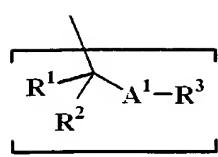
【請求項4】 硅素を含有する繰り返し単位と、下記一般式(4)～(8)のいずれか1種又は2種以上の繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化4】



[式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、mは0又は1である。Aは下記式(1'a)、(2'a)、(3'a)から選ばれる基であり、複数のAは互いに同一であっても異なっていてもよい。]

【化5】



(式中、A¹はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナジイルから選ばれる2価の基を示す。R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。R^{4a}、R^{4b}はそれぞれ単結合又は炭素数1～4のアルキレン基もしくはアルケニレン基であるが、R^{4a}とR^{4b}との合計炭素数は3～6である。)]

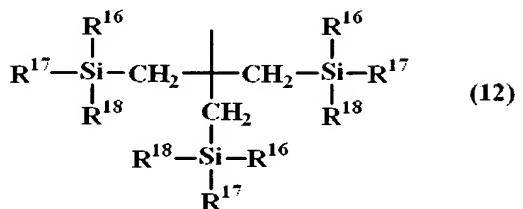
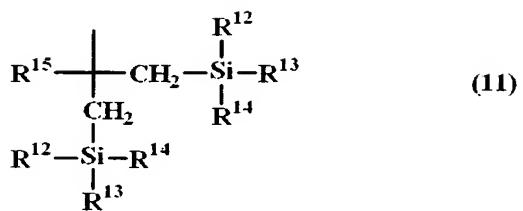
【請求項5】 硅素を含む繰り返し単位が、下記一般式(9)で示される請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

【化6】



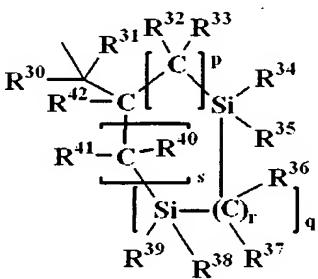
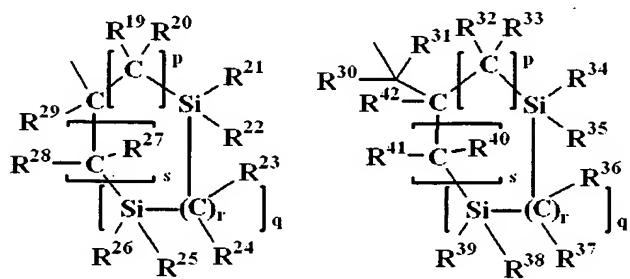
[式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、R⁶は下記一般式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)の中から選ばれる硅素含有基である。]

【化7】



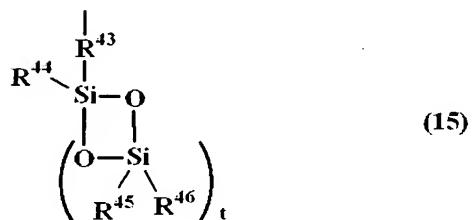
(R⁷、R⁸、R¹⁵は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシリアルキレン結合している珪素含有基である。また、R⁷とR⁸とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3～10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、R⁹とR¹⁰、R⁹とR¹¹、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹²とR¹⁴、R¹³とR¹⁴、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁶とR¹⁸、R¹⁷とR¹⁸は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

【化8】



(R²⁹、R³⁰、R³¹は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹⁹、R²⁰、R²³、R²⁴、R²⁷、R²⁸、R³²、R³³、R³⁶、R³⁷、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²¹、R²²、R²⁵、R²⁶、R³⁴、R³⁵、R³⁸、R³⁹は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、p、q、r、sは0～10の整数で、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ を満足する。)

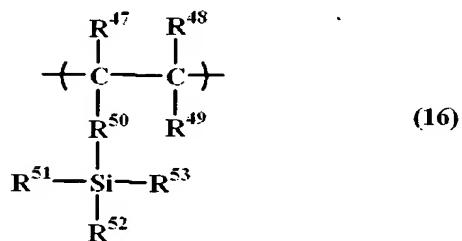
【化9】



(R⁴³は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、tは $2 \leq t \leq 10$ の整数である。)]

【請求項6】 硅素を含む繰り返し単位が、下記一般式(16)で示される請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

【化10】



(式中、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R⁵⁰は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、R⁵¹、R⁵²、R⁵³は同一又は異種の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の硅素原子とシロキサン結合もしくはシリアルキレン結合している硅素含有基であり、R⁵¹とR⁵²、R⁵¹とR⁵³、R⁵²とR⁵³が結合してこれ

らが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成していてもよい。)

【請求項 7】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の高分子化合物を添加してなるレジスト材料。

【請求項 8】 (1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の高分子化合物、
(2) 酸発生剤、
(3) 有機溶剤

を含有してなる化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 9】 (1) 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項記載の高分子化合物、
(2) 酸発生剤、
(3) 有機溶剤、
(4) 溶解阻止剤

を含有してなる化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 10】 更に、塩基を添加してなる請求項 8 又は 9 記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 11】 (1) 請求項 7 乃至 10 のいずれか 1 項記載の化学增幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、
(2) 次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して波長 300 nm 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 12】 請求項 11 において、パターン形成後、酸素プラズマエッティングを含むエッティングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【請求項 13】 請求項 11 において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッティングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体素子などの製造工程における微細加工に用いられる化学增幅

ポジ型レジスト材料のベース樹脂として好適な高分子化合物、及び遠紫外線、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂レーザー光(157nm)、電子線、X線などの高エネルギー線を露光光源として用いる際に好適な化学增幅ポジ型レジスト材料、並びにパターン形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.25μmルール以降のデバイス量産に大きく寄与した。この時、レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学增幅ポジ型レジスト材料(特許文献1：特公平2-27660号公報、特許文献2：特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有し、遠紫外線リソグラフィーに特に主流なレジスト材料となった。

【0003】

KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの試作も始まり、0.13ミクロンルールの検討が行われており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザー(193nm)への波長の短波長化は、0.13μm以下のデザインルールの微細化が期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が193nm付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。透明性と、必要なドライエッティング耐性の確保のため、アクリル系樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特許文献3：特開平9-73173号公報、特許文献4：特開平10-10739号公報、特許文献5：特開平9-230595号公報、特許文献6：国際公開第97/33198号パンフレット)

ト参照）。更に0.10 μm以下の微細化が期待できるF₂レーザー（157 nm）に関しては、透明性の確保がますます困難になり、アクリル系樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系樹脂においてもカルボニル結合を持つものは強い吸収を持つことがわかった。ベンゼン環を持つポリマーは、波長160 nm付近の吸収が若干向上するが、実用的な値にはほど遠く、単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素間2重結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが透過率確保のための必要条件であることが判明した（非特許文献1：International Work Shop 157 nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999参考）。透過率を向上させるためにはフッ素の導入が効果的であることが示され（非特許文献2：J. Vac. Sci. Technol. B 17 (6), Nov/Dec 1999参考）、レジスト用のベースポリマーとして多くのフッ素含有ポリマーが提案された（非特許文献3：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 13 No. 4 (2000) p 657-664 and Vol. 13 No. 4 (2000) p 451-458参考）が、KrFエキシマレーザー露光におけるポリヒドロキシスチレン及びその誘導体、ArFエキシマレーザー露光におけるポリ（メタ）アクリル誘導体あるいはポリシクロオレフィン誘導体の透過率には及ばない。

【0004】

一方、従来段差基板上に高アスペクト比のパターンを形成するには2層レジスト法が優れていることが知られており、更に、2層レジスト膜を一般的なアルカリ現像液で現像するためには、ヒドロキシ基やカルボキシル基等の親水基を有する高分子シリコーン化合物が必要である。

【0005】

シリコーン系化学增幅ポジ型レジスト材料として、安定なアルカリ可溶性シリコーンポリマーであるポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンのフェノール性水酸基の一部をt-Boc基で保護したものをベース樹脂として使用し、これと酸発生剤とを組み合わせたKrFエキシマレーザー用シリコーン系化学增幅ポ

ジ型レジスト材料が提案された（特許文献7：特開平6-118651号、非特許文献4：S P I E v o l . 1 9 2 5 (1993) p 3 7 7等参照）。ArFエキシマレーザー用としては、シクロヘキシリカルボン酸を酸不安定基で置換したタイプのシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている（特許文献8：特開平10-324748号公報、特許文献9：特開平11-302382号公報、非特許文献5：S P I E v o l . 3 3 3 3 (1998) p 6 2 参照）。

【0006】

更に、F₂レーザー用としては、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶解性基として持つシルセスキオキサンをベースにしたポジ型レジストが提案されている（特許文献10：特開2002-55456号公報参照）。上記ポリマーは、トリアルコキシラン、又はトリハロゲン化シランの縮重合によるラダー骨格を含むポリシルセスキオキサンを主鎖に含むものである。

【0007】

珪素が側鎖にペンダントされたレジスト用ベースポリマーとしては、珪素含有（メタ）アクリルエステル系のポリマーが提案されている（特許文献11：特開平9-110938号公報、非特許文献6：J. Photopolymer Sci. and Technol. Vol. 9 No. 3 (1996) p 435-446参照）。

【0008】

（メタ）アクリルエステル型の珪素含有ポリマーの欠点として、酸素プラズマにおけるドライエッチング耐性がシルセスキオキサン系ポリマーに比べて弱いというところが挙げられる。これは珪素含有率が低いことと、ポリマー主骨格の違いが理由として挙げられる。また、（メタ）アクリルエステルのシロキサンペンダント型は、現像液をはじき易く、現像液の濡れ性が悪いという欠点もある。そこで、トリシランあるいはテトラシランペンダント型で、珪素含有率を高め、更に珪素含有基に酸脱離性を持たせてアルカリ溶解性を向上させた（メタ）アクリルエステルを含むポリマーの提案がなされている（非特許文献7：S P I E v o l . 3 6 7 8 (1999) p 2 1 4、p 2 4 1、p 5 6 2 参照）。このものは

珪素-珪素結合があるため、200 nm以下の波長では透過率が低いが、248 nmのKrFエキシマレーザー用としては十分高透明で、エッチング耐性に優れる珪素含有酸脱離基として用いられている。

【0009】

上記以外の珪素含有酸不安定基の検討も行われている（非特許文献8：SPIE vol. 3678 (1999) p 420参照）。本発明者らも珪素を導入した新規な酸不安定基を提案した（特許文献12：特開2001-278918号公報、特許文献13：特開2001-158808号公報参照）。このものは、酸脱離性に優れ、Tトッププロファイルの発生などを防止できるという長所をもっており、更に珪素原子間に炭素原子を存在させ、珪素-珪素結合がないため、ArFエキシマレーザーの波長においても十分高透明である特徴も併せ持つ。

【0010】

珪素含有レジストの欠点として、ラインエッジラフネスが悪いという点と、基板上にスカムが生じるという点が挙げられる。珪素含有基、特にアルキル置換シリル基の疎水性は非常に高く、アルカリ水による現像を阻害し、膨潤を引き起す。その結果ラインエッジラフネスが増大し、溶け残りが基板上あるいはレジストパターン上にスカムを発生させると考えられている。

【0011】

また、密着性基だけでなく酸不安定基に親水性を付与させることにより、感度と解像性が向上することが報告されている（非特許文献9：SPIE vol. 3999 (2000) p 1147参照）。この場合はArF单層レジストの場合であるが、撥水性が高く、アルカリ現像水で膨潤し易い脂肪族環を用いているArF单層レジストにおいても、親水性の向上は膨潤を低減させる効果が高い。脂肪族環よりも更に撥水性の高い珪素含有基の場合は、より一層親水性を高める必要がある。

【0012】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開昭 63-27829号公報

【特許文献3】

特開平9-73173号公報

【特許文献4】

特開平10-10739号公報

【特許文献5】

特開平9-230595号公報

【特許文献6】

国際公開第97/33198号パンフレット

【特許文献7】

特開平6-118651号公報

【特許文献8】

特開平10-324748号公報

【特許文献9】

特開平11-302382号公報

【特許文献10】

特開2002-55456号公報

【特許文献11】

特開平9-110938号公報

【特許文献12】

特開2001-278918号公報

【特許文献13】

特開2001-158808号公報

【非特許文献1】

I n t e r n a t i o n a l W o r k S h o p 157 n m L
i t h o g r a p h y M I T - L L B o s t o n , M A M a
y 5 , 1999

【非特許文献2】

J . V a c . S c i . T e c h n o l . B 17 (6) ,

N o v / D e c 1 9 9 9

【非特許文献3】

J. Photopolymer Sci. and Techno
l. Vol. 13 No. 4 (2000) p 657-664 an
d Vol. 13 No. 4 (2000) p 451-458

【非特許文献4】

SPIE vol. 1925 (1993) p 377

【非特許文献5】

SPIE vol. 3333 (1998) p 62

【非特許文献6】

J. Photopolymer Sci. and Techno
l. Vol. 9 No. 3 (1996) p 435-446

【非特許文献7】

SPIE vol. 3678 (1999) p 214, p 241, p
562

【非特許文献8】

SPIE vol. 3678 (1999) p 420

【非特許文献9】

SPIE vol. 3999 (2000) p 1147

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高い溶解コントラストを有するために、高感度、高解像度であり、珪素含有率を高めた場合においても現像時の膨潤がなく、ラインエッジラフネスが小さく、残渣等の発生がなく、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できる高分子化合物、化学増幅ポジ型レジスト材料並びにパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式（1）乃至（3）で示されるいずれかの親水性を有する酸不安定基を含有する繰り返し単位と、珪素を含有する繰り返し単位、例えば下記一般式（10）～（15）で表される珪素含有置換基を含有する繰り返し単位とを有する高分子化合物が、高感度、高解像度であり、珪素含有率を高めた場合においても現像時の膨潤がなく、ラインエッジラフネスが小さく、残渣等の発生がなく、特に高アスペクト比のパターンを形成するのに適した2層レジスト法の材料として好適に使用できることを見出した。

【0015】

珪素含有基、特にアルキル置換シリル基を持つ高分子化合物を添加したレジストを現像すると、大きなラインエッジラフネスあるいは残渣が観察される。これは前述の通り、アルキルシリル基の撥水性が高いことが原因であると考えられる。アルキルシリル基の高い撥水性を落とすために、高い親水性基の導入が必要である。

【0016】

即ち、本発明者らは、珪素含有ポリマーの親水性を高めるために、先に7-オキソノルボルナン環を含有する密着性基の共重合を提案した（特願2002-130326号）。ノルボルナンの橋頭位にあたる7位は環の歪みのため、ここに酸素原子を導入すると不対電子が環の外側に強く押し出されるために、高い極性を持つと考えられる。

【0017】

本発明者らは、この現象に着目し、7-オキソノルボルナン環を持つ酸脱離基モノマーを合成し、珪素含有モノマーとの共重合を試みた。

その結果、本発明の高分子化合物に共重合される親水性基を兼ね揃えた酸不安定基は、アルカリ水に対する溶解性が高く、膨潤を防ぐ効果が高いことを見出したものである。

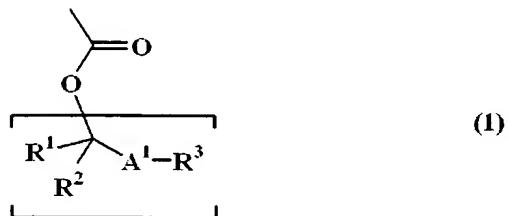
【0018】

従って、本発明は、下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項 1：

珪素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（1）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化11】

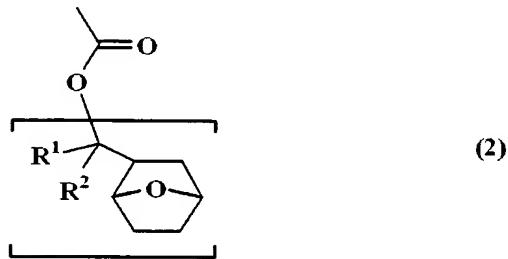


(式中、A¹はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナジイルから選ばれる2価の基を示す。R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。)

請求項 2：

珪素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（2）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化12】

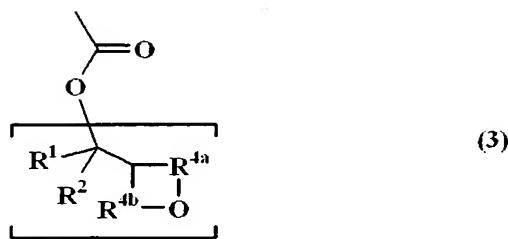


(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。)

請求項 3：

珪素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（3）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化13】

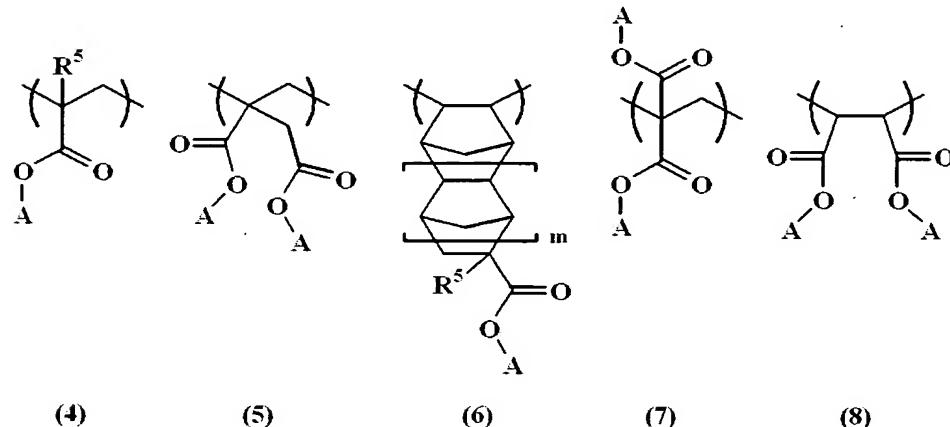


(式中、R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R^{4a}、R^{4b}はそれぞれ単結合又は炭素数1～4のアルキレン基もしくはアルケニレン基であるが、R^{4a}とR^{4b}との合計炭素数は3～6である。)

請求項4：

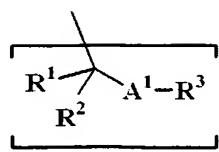
珪素を含有する繰り返し単位と、下記一般式(4)～(8)のいずれか1種又は2種以上の繰り返し単位を含有することを特徴とする高分子化合物。

【化14】

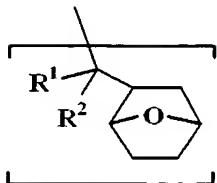


[式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、mは0又は1である。Aは下記式(1a)、(2a)、(3a)から選ばれる基であり、複数のAは互いに同一であっても異なっていてもよい。]

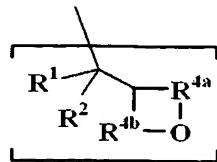
【化15】



(1a)



(2a)



(3a)

(式中、A¹はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナジイルから選ばれる2価の基を示す。R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。R^{4a}、R^{4b}はそれぞれ単結合又は炭素数1～4のアルキレン基もしくはアルケニレン基であるが、R^{4a}とR^{4b}との合計炭素数は3～6である。)]

請求項5：

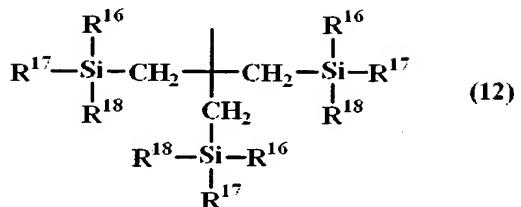
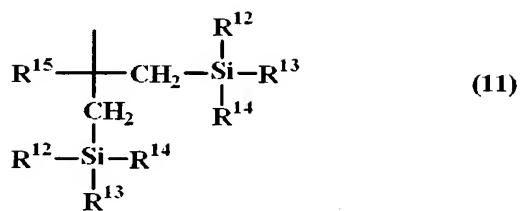
珪素を含む繰り返し単位が、下記一般式(9)で示される請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

【化16】



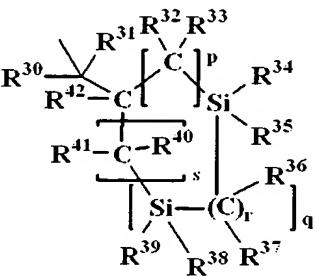
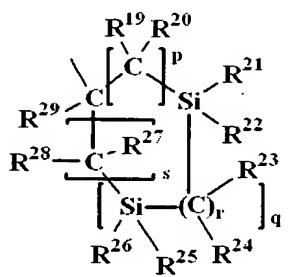
[式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、R⁶は下記一般式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)の中から選ばれる珪素含有基である。]

【化17】



(R⁷、R⁸、R¹⁵は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、R⁷とR⁸とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3～10の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、R⁹とR¹⁰、R⁹とR¹¹、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹²とR¹⁴、R¹³とR¹⁴、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁶とR¹⁸、R¹⁷とR¹⁸は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～10のポリシロキサン環を形成してもよい。)

【化18】

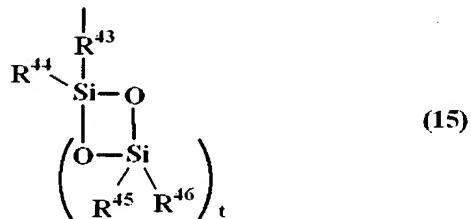


(13)

(14)

(R²⁹、R³⁰、R³¹は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹⁹、R²⁰、R²³、R²⁴、R²⁷、R²⁸、R³²、R³³、R³⁶、R³⁷、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²¹、R²²、R²⁵、R²⁶、R³⁴、R³⁵、R³⁸、R³⁹は水素原子、炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基であり、p、q、r、sは0～10の整数で、 $1 \leq p + q + s \leq 20$ を満足する。)

【化19】

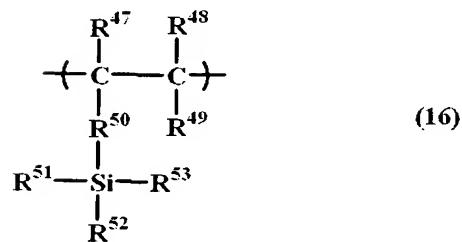


(R⁴³は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、tは $2 \leq t \leq 10$ の整数である。)]

請求項6：

珪素を含む繰り返し単位が、下記一般式(16)で示される請求項1乃至4のいずれか1項記載の高分子化合物。

【化20】



(式中、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R⁵⁰は単結合、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、R⁵¹、R⁵²、R⁵³は同一又は異種の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはハロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシリアルキレン結合し

ている珪素含有基であり、R⁵¹とR⁵²、R⁵¹とR⁵³、R⁵²とR⁵³が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成していてもよい。)

請求項7：

請求項1乃至6のいずれか1項記載の高分子化合物を添加してなるレジスト材料。

請求項8：

- (1) 請求項1乃至6のいずれか1項記載の高分子化合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤

を含有してなる化学增幅ポジ型レジスト材料。

請求項9：

- (1) 請求項1乃至6のいずれか1項記載の高分子化合物、
- (2) 酸発生剤、
- (3) 有機溶剤、
- (4) 溶解阻止剤

を含有してなる化学增幅ポジ型レジスト材料。

請求項10：

更に、塩基を添加してなる請求項8又は9記載の化学增幅ポジ型レジスト材料。

請求項11：

- (1) 請求項7乃至10のいずれか1項記載の化学增幅ポジ型レジスト材料を基板上に塗布する工程と、
- (2) 次いで、加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、
- (3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項12：

請求項11において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングを含むエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

請求項 13：

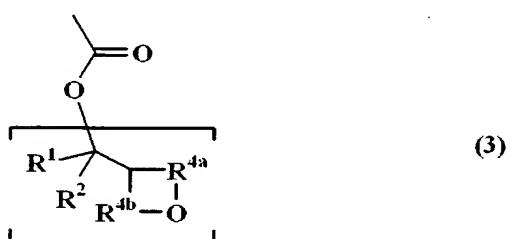
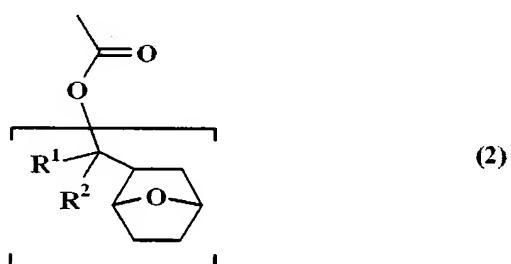
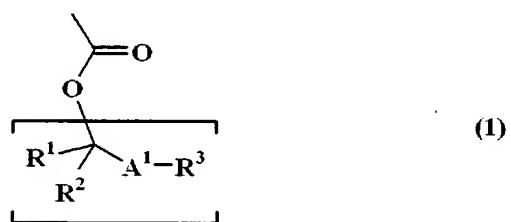
請求項 11において、パターン形成後、塩素又は臭素を含むハロゲンガスによるエッチングにより下地の加工を行うレジストパターン形成方法。

【0019】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明に係る高分子化合物は、珪素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（1）、（2）又は（3）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有することを特徴とする。

【化21】



(式中、A¹はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基を示す。R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10、特に1～8の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10、特に1～8の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基を示す。R^{4a}、R^{4b}はそ

れぞれ単結合又は炭素数1～4のアルキレン基もしくはアルケニレン基であるが、R^{4a}とR^{4b}との合計炭素数は3～6である。)

【0020】

ここで、R¹、R²の炭素数1～10の1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基等が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。また、R¹、R²及びこれらが結合する炭素原子が結合して形成する脂肪族炭化水素基としては、炭素数3～12、特に3～10の2価の单環、特にシクロアルキレン基、ノルボルニレン基等が挙げられる。

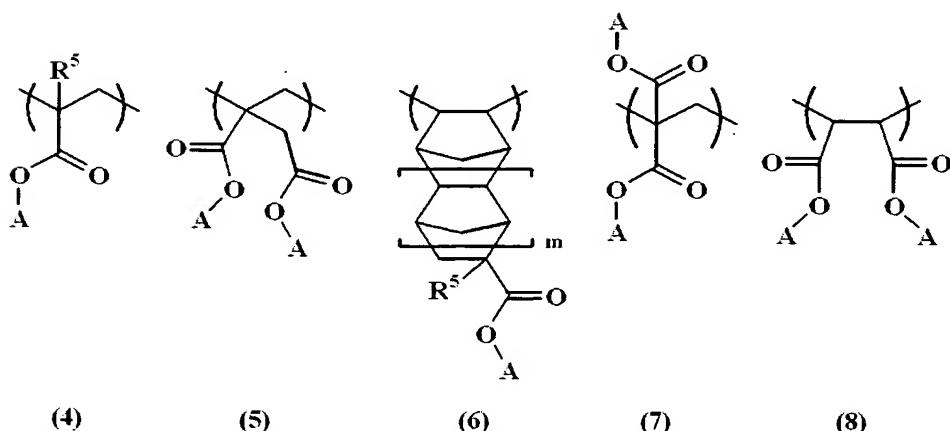
【0021】

また、R³のヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の1価炭化水素基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基や、その水素原子の1個又は2個以上が水酸基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アセトキシ基等のアシル基等で置換された基を挙げることができる。

【0022】

上記式(1)～(3)の置換基を有する繰り返し単位としては、下記一般式(4)～(8)の繰り返し卖位であることが好ましい。

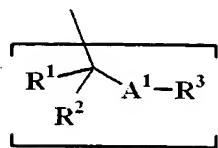
【化22】



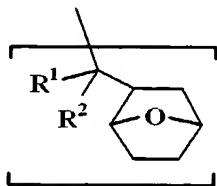
[式中、R⁵は水素原子又はメチル基であり、mは0又は1である。Aは下記式

(1a)、(2a)、(3a)から選ばれる基であり、複数のAは互いに同一であっても異なっていてもよい。

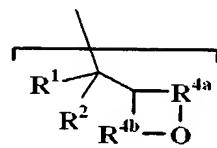
【化23】



(1a)



(2a)



(3a)

(但し、A¹、R¹～R³、R^{4a}、R^{4b}は上記の通りである。)]

【0023】

上記式(4)～(8)の繰り返し単位は、それぞれ対応するモノマーから得られるが、ここで用いるモノマーは、7-オキソノルボルナン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン骨格を含むことが特徴である。

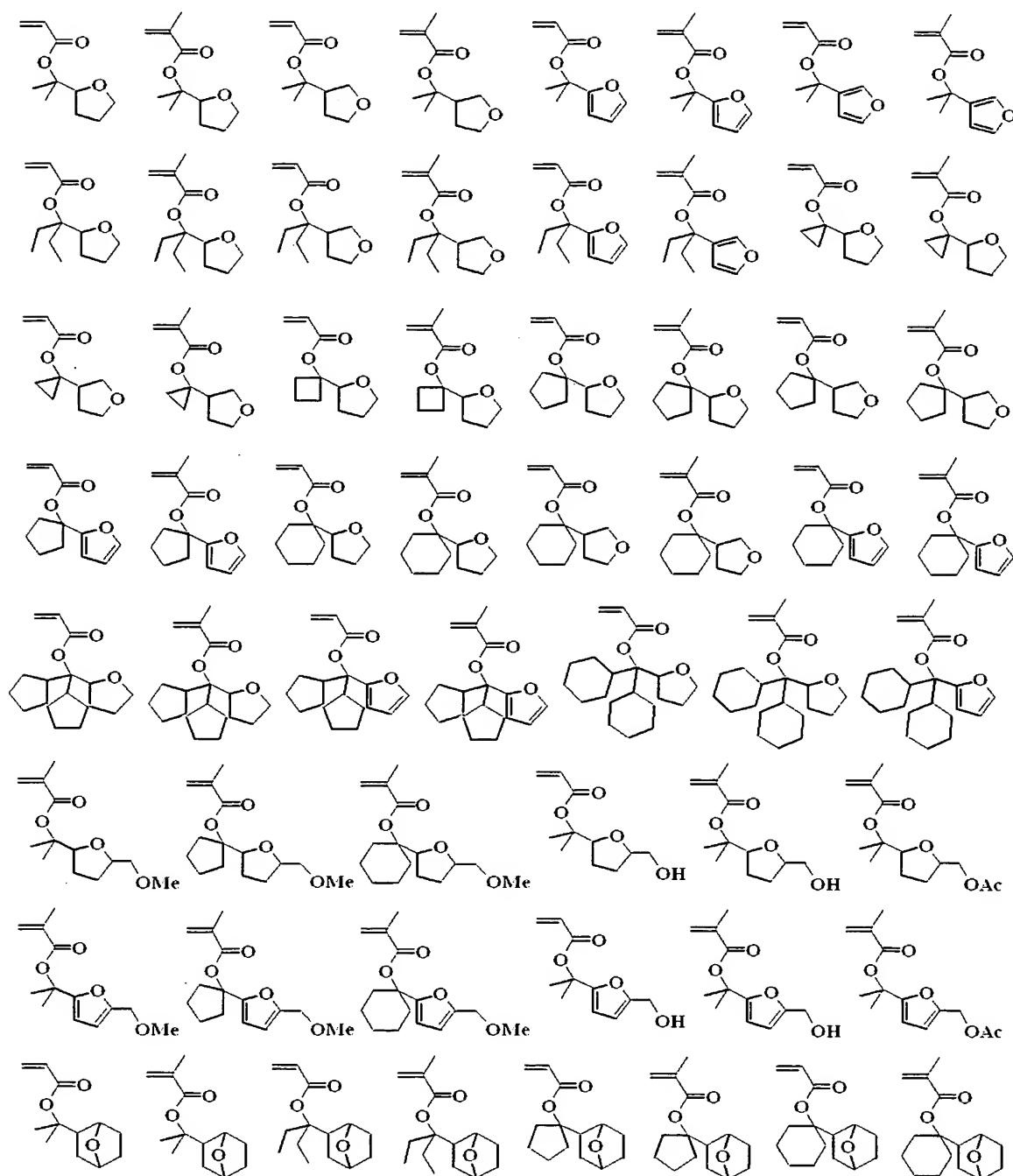
特に、7-オキソノルボルナンの親水性は非常に高く、ノルボルナンとは大きな差がある。橋頭位に当たる7位は、立体的に歪みがかかり、酸素原子のローンペアが環の外側に向くために極性が高まり、親水性が高まっていると考えられる。

【0024】

下記に上記式(4)～(8)の繰り返し単位を形成するモノマーを例示する。
なお、下記式において、Meはメチル基、Acはアセチル基を示す。

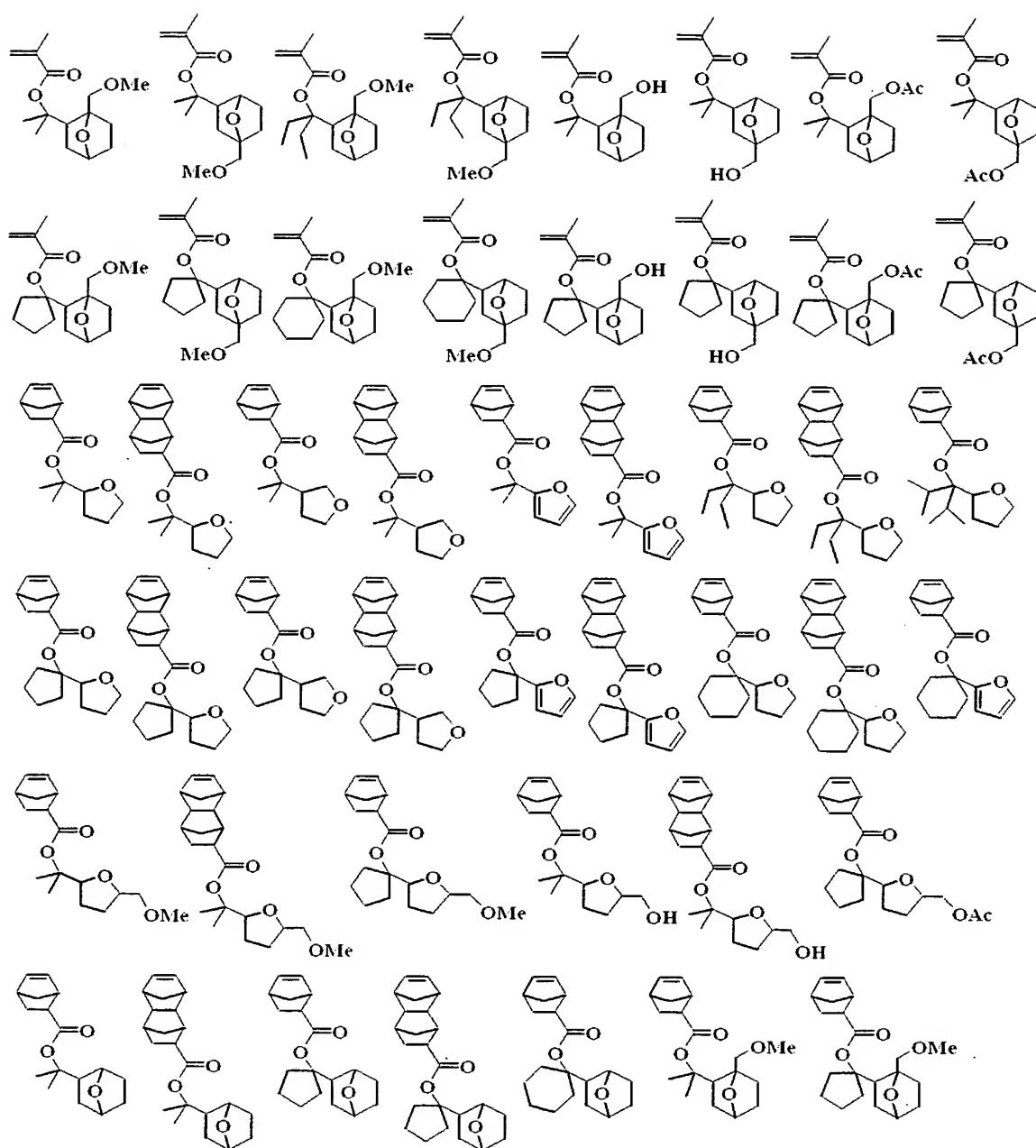
【0025】

【化24】



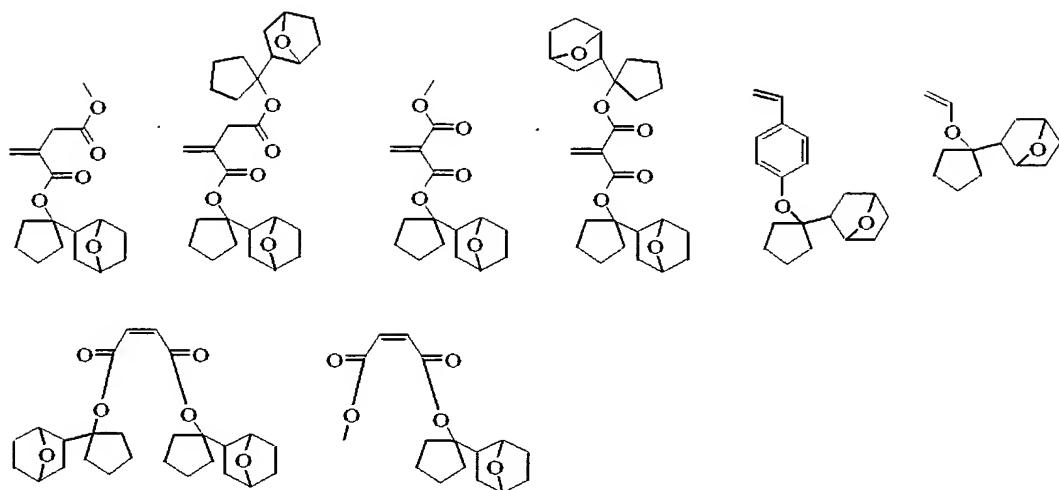
【0026】

【化25】



【0027】

【化26】



【0028】

物質の溶解性パラメータとして、n-オクタノール／水の分配係数； Log P が使われている。これは、オクタノールと水の最大溶解濃度の比である。 Log P が特に医薬にとって重要であると最初に発表したのは、Pomona大学のHansch教授である。以降様々な物質の Log P が測定されている。

【0029】

一方、化学構造式から置換基定数 π を用いて Log P を計算する $c\text{Log P}$ は Hansch教授と共に研究していたDr. Leoによって開発され、Daylight社によって上市されている。 $c\text{Log P}$ は Log P の値を計算によって簡便に予測する方法として用いられている。

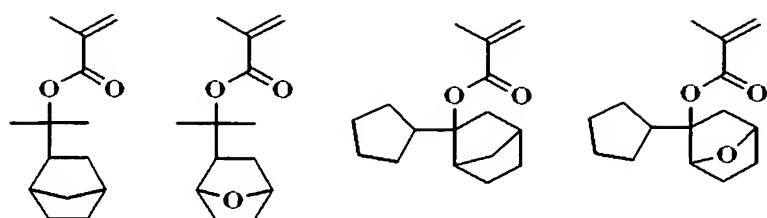
前記Daylight社製のソフトウェアp c m o d e l sを用い計算した結果を下記に示す。ここで、ソフトウェアのバージョンとしては4.7.2を用了。

【0030】

Log P あるいは $c\text{Log P}$ の値が低いほど水に対する溶解性が高く、親水性が高いことを示す。下記の結果より、7-オキソノルボルナン環による親水性向上効果が示されている。

【0031】

【化27】



4.22 1.95 4.88 3.22
【0032】

一方、珪素を含む繰り返し単位としては、下記一般式(9)又は(16)で示されるものが好ましい。

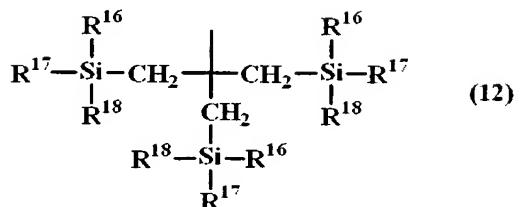
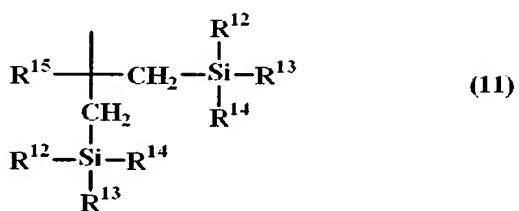
【0033】

【化28】



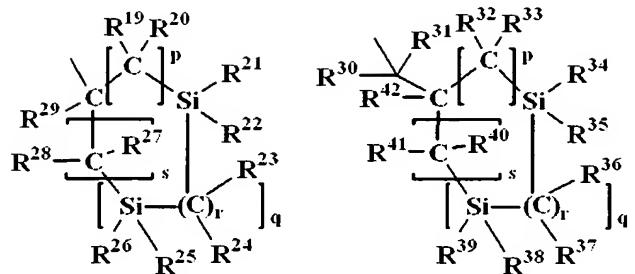
[式中、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、 R^6 は下記一般式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)の中から選ばれる珪素含有基である。]

【化29】



(R⁷、R⁸、R¹⁵は水素原子、又は炭素数1～10、特に1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸は炭素数1～10、特に1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基である。また、R⁷とR⁸とは、これらが結合する炭素原子と共に結合して炭素数3～10、特に3～8の脂肪族炭素環を形成してもよい。更に、R⁹とR¹⁰、R⁹とR¹¹、R¹⁰とR¹¹、R¹²とR¹³、R¹²とR¹⁴、R¹³とR¹⁴、R¹⁶とR¹⁷、R¹⁶とR¹⁸、R¹⁷とR¹⁸は、互いに結合してこれらが結合する珪素原子と共に珪素原子数3～10、特に4～8のポリシロキサン環を形成してもよい。)

【化30】

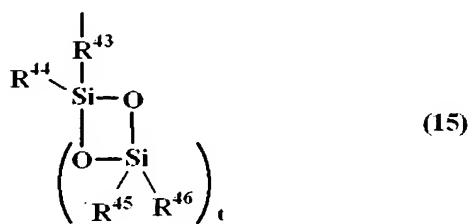


(13)

(14)

(R²⁹、R³⁰、R³¹は炭素数1～20、特に1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹⁹、R²⁰、R²³、R²⁴、R²⁷、R²⁸、R³²、R³³、R³⁶、R³⁷、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²¹、R²²、R²⁵、R²⁶、R³⁴、R³⁵、R³⁸、R³⁹は水素原子、炭素数1～20、特に1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フッ素化した炭素数1～20、特に1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～20、特に6～10のアリール基であり、p、q、r、sは0～10、特に0～8の整数で、 $1 \leqq p + q + s \leqq 20$ 、特に $1 \leqq p + q + s \leqq 10$ を満足する。)

【化31】

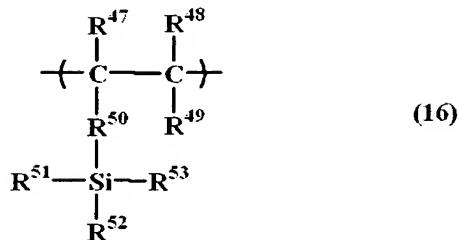


(15)

(R⁴³は炭素数2～4のアルキレン基、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶は炭素数1～10、特に1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6～10のアリール基であり、tは $2 \leqq t \leqq 10$ 、特に $2 \leqq t \leqq 6$ の整数である。)]

【0034】

【化32】



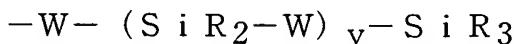
(式中、R⁴⁷、R⁴⁸、R⁴⁹は水素原子、又は炭素数1～10、特に1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R⁵⁰は単結合、又は炭素数1～10、特に1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、R⁵¹、R⁵²、R⁵³は同一又は異種の炭素数1～20、特に1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基もしくはハロアルキル基、炭素数6～20、特に6～10のアリール基、又は式中の珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基であり、R⁵¹とR⁵²、R⁵¹とR⁵³、R⁵²とR⁵³が結合してこれらが結合する珪素原子と共にポリシロキサン環を形成してもよい。)

【0035】

この場合、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ミリスチル基、ステアリル基等が挙げられ、フッ素化等のハロアルキル基としては、これらのアルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子等のハロゲン原子で置換された基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。アルキレン基としては、上記アルキル基から水素原子が1個脱離した基が挙げられる。

【0036】

また、珪素原子とシロキサン結合もしくはシルアルキレン結合している珪素含有基としては、トリアルキルシリル基、トリアルキルシロキシ基等の下記式



(但し、WはO又はCH₂を示し、Rは炭素数1～10、特に1～6のアルキル基又はアリール基を示し、vは0～10、特に0～6の整数である。)



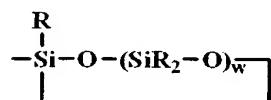
で示される基が挙げられる。

なお、トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。

【0037】

更に、ポリシロキサン環としては、下記のものが挙げられる。

【化33】



(但し、Rは上記と同様であり、wは2～10、特に3～6の整数である。)

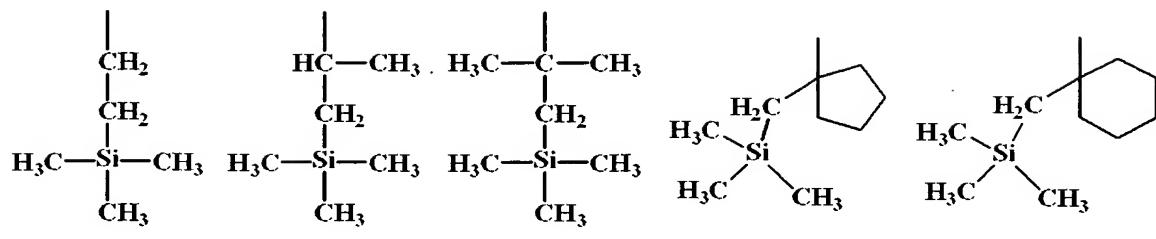
【0038】

ここで、上記一般式(10)、(11)、(12)、(13)、(14)で示される珪素含有基は酸不安定基として作用するものである。

一般式(10)、(11)、(12)として具体的には、下記式(10)-1～(10)-16、(11)-1、(12)-1に示すものを挙げることができる。

【0039】

【化 3 4】



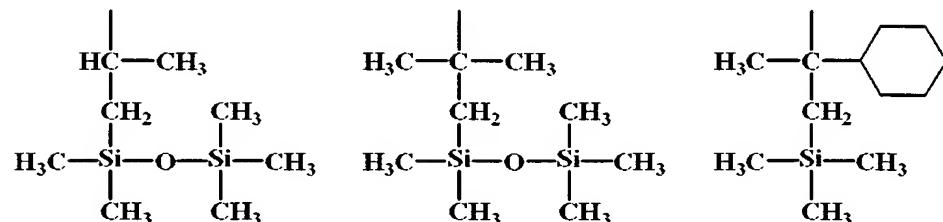
(10)-1

(10)-2

(10)-3

(10)-4

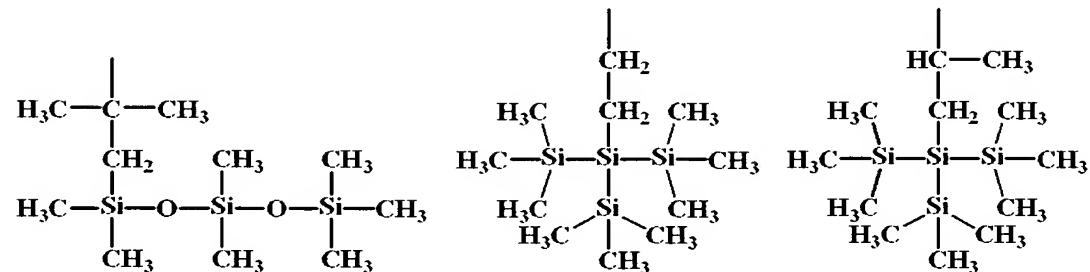
(10)-5



(10)-6

(10)-7

(10)-8



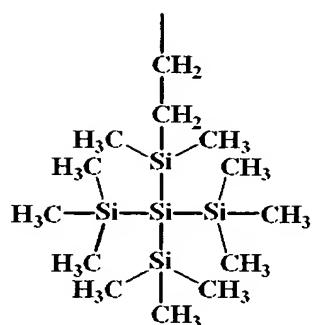
(10)-9

(10)-10

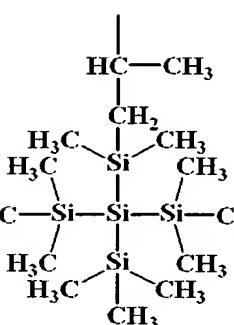
(10)-11

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 4 & 0 \end{bmatrix}$$

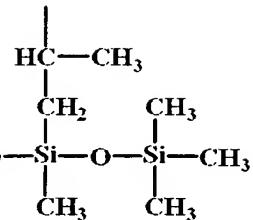
【化35】



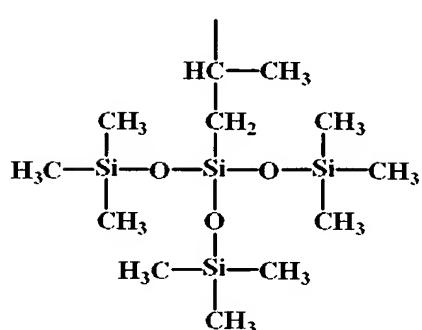
(10)-12



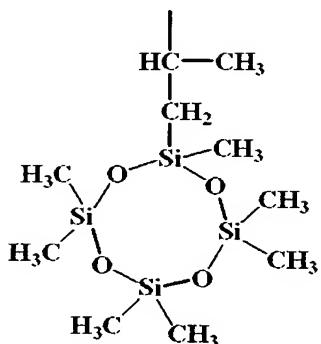
(10)-13



(10)-14



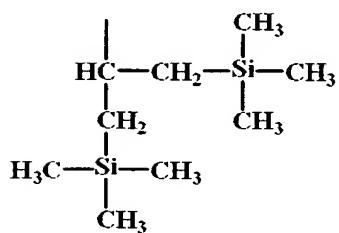
(10)-15



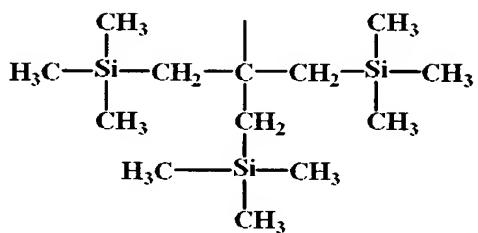
(10)-16

【0041】

【化36】



(11)-1



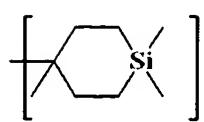
(12)-1

【0042】

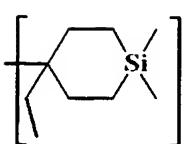
また、一般式（13）あるいは（14）で表される環状の珪素含有酸不安定基としては、下記式（13）-1～（13）-6、（14）-1～（14）-6を例示することができる。

【0043】

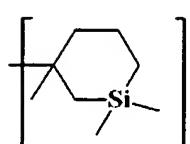
【化37】



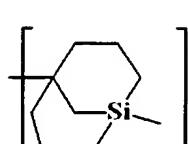
(13)-1



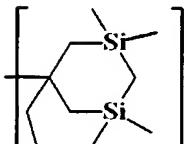
(13)-2



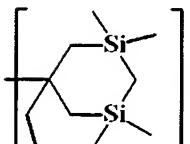
(13)-3



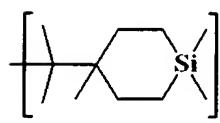
(13)-4



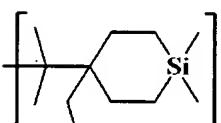
(13)-5



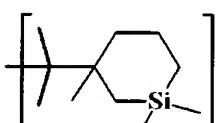
(13)-6



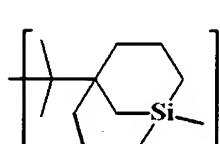
(14)-1



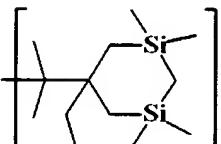
(14)-2



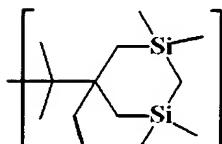
(14)-3



(14)-4



(14)-5



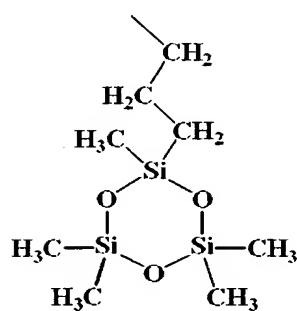
(14)-6

【0044】

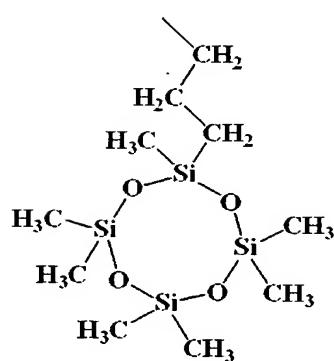
一般式(15)で示される珪素含有基としては、下記式(15)-1～(15)-3を例示することができる。

【0045】

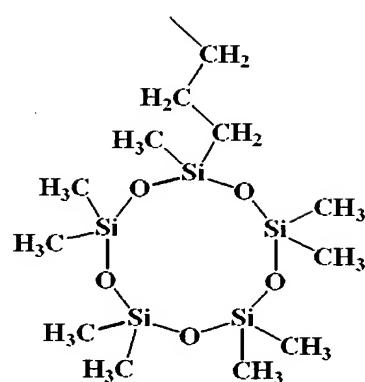
【化38】



(15)-1



(15)-2



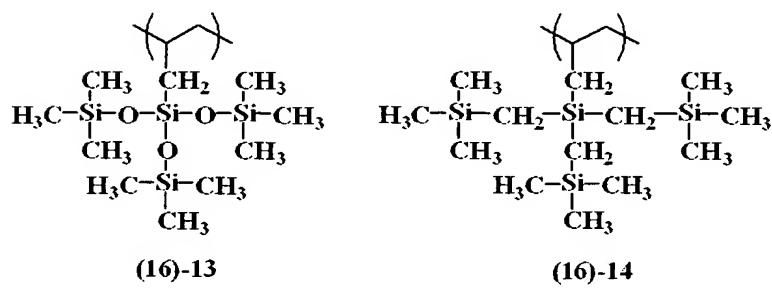
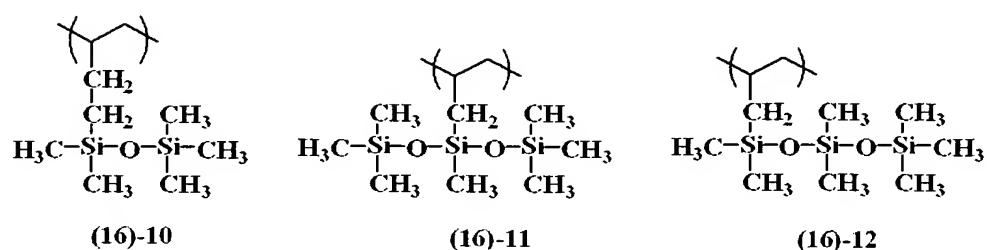
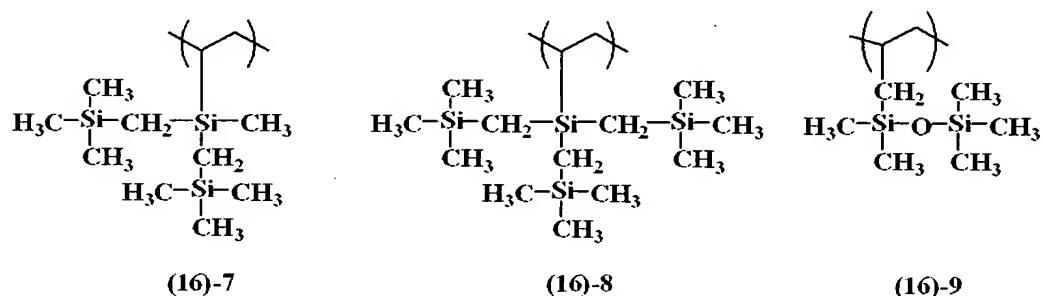
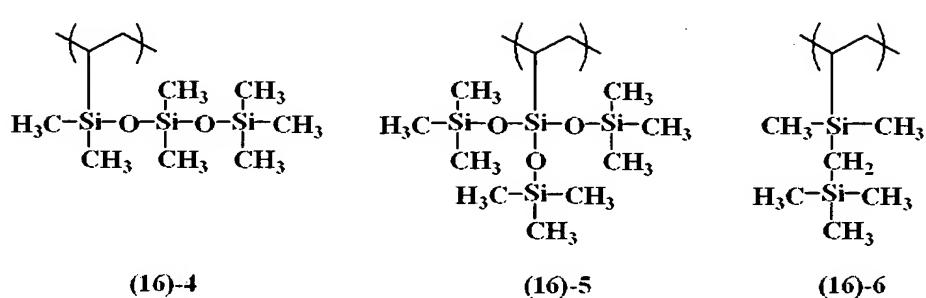
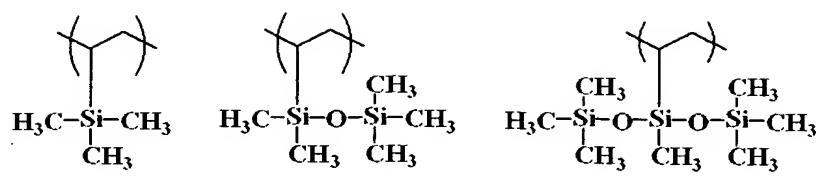
(15)-3

【0046】

一般式（16）に示される珪素含有繰り返し単位としては、下記式（16）-1～（16）-22を例示することができる。

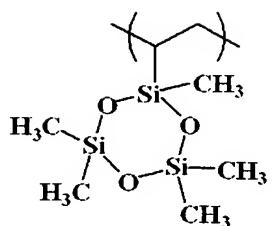
【0047】

【化39】

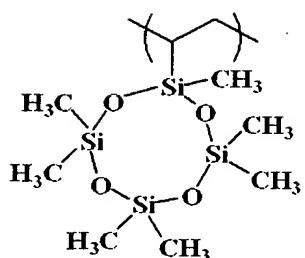


【0048】

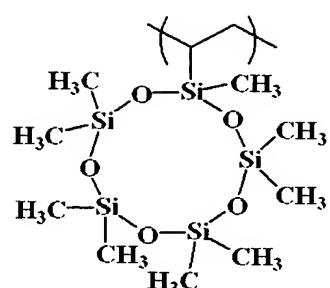
【化40】



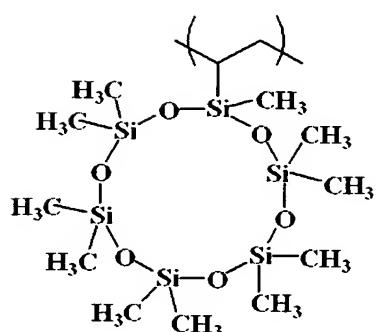
(16)-15



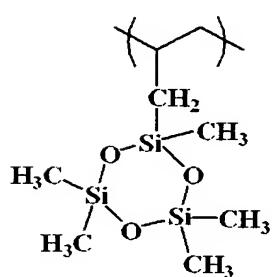
(16)-16



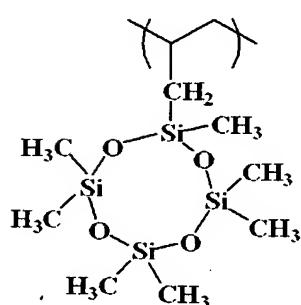
(16)-17



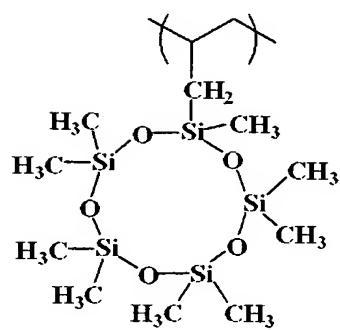
(16)-18



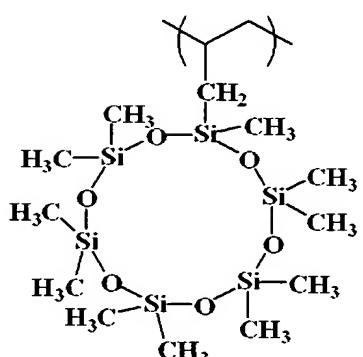
(16)-19



(16)-20



(16)-21



(16)-22

【0049】

本発明のレジスト材料に添加される高分子化合物は、一般式（1）乃至（3）で示される酸脱離性基を有するモノマー、及び珪素を含む基をペンドントした（メタ）アクリルモノマー、あるいはビニルシランやアリルシラン誘導体を共重合させることによって得ることができるが、更に酸不安定基を有する従来のモノマー、特に（メタ）アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、ノルボルネンカルボキ

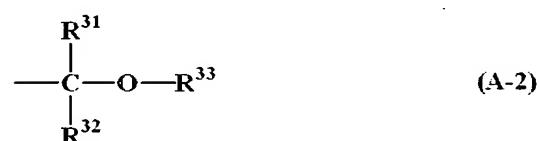
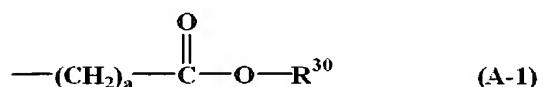
シレートあるいはヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子を酸不安定基で置換したモノマーを更に共重合させることもできる。

【0050】

ここで、酸不安定基としては種々選定されるが、下記一般式（A-1）、（A-2）、（A-3）で示すものを例示することができる。

【0051】

【化41】



【0052】

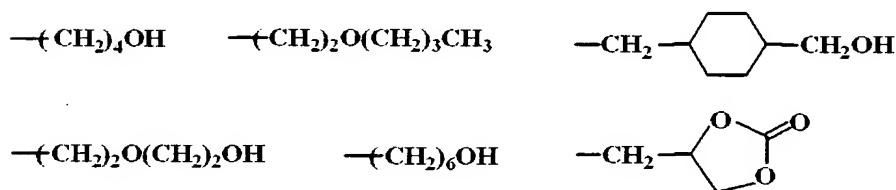
式（A-1）において、R³⁰は炭素数4～20、好ましくは4～15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は上記一般式（A-3）で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペニチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。aは0～6の整数である。

【0053】

式 (A-2) において、R³¹、R³²は水素原子又は炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s e c-ブチル基、t e r t-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。R³³は炭素数1～18、好ましくは1～10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0054】

【化42】



【0055】

R³¹とR³²、R³¹とR³³、R³²とR³³とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR³¹、R³²、R³³はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0056】

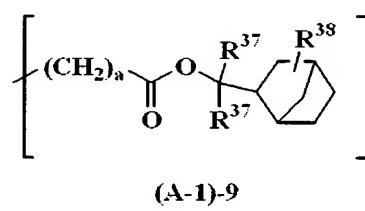
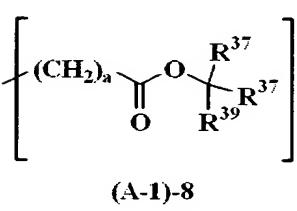
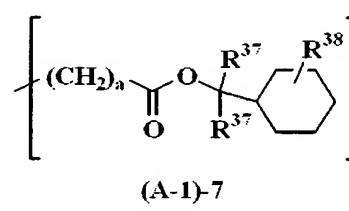
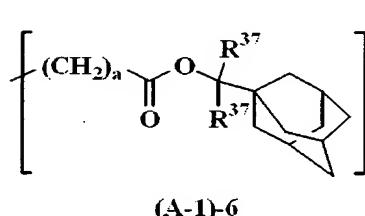
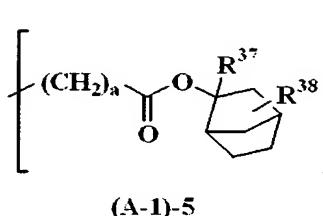
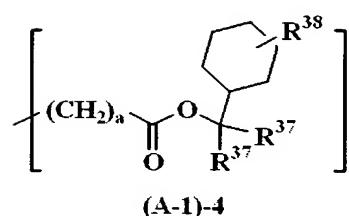
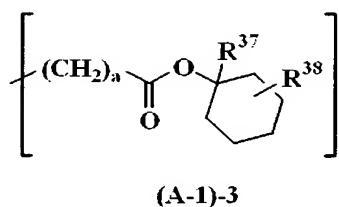
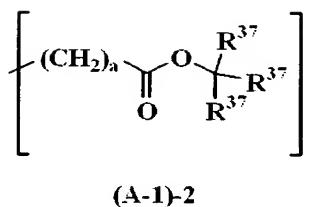
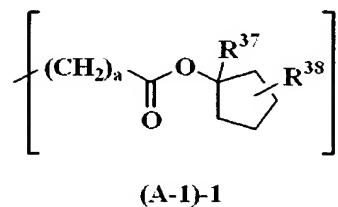
上記式 (A-1) の酸不安定基としては、具体的にはt e r t-ブトキシカルボニル基、t e r t-ブトキシカルボニルメチル基、t e r t-アミロキシカルボニル基、t e r t-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロヘキシカルボニル基、1-エチルシクロヘキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロヘキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロヘキシカルボニルメチル基、1-エトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0057】

更に、下記式 (A-1)-1 ~ (A-1)-9 で示される置換基を挙げることもできる。

【0058】

【化43】



【0059】

ここで、R³⁷は互いに同一又は異種の炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基、R³⁸は水素原子、又は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

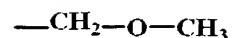
また、R³⁹は互いに同一又は異種の炭素数2~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数6~20のアリール基である。

【0060】

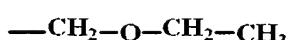
上記式 (A-2) で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式 (A-2)-1 ~ (A-2)-23 のものを例示することができる。

【0061】

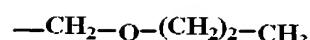
【化44】



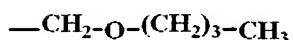
(A-2)-1



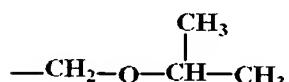
(A-2)-2



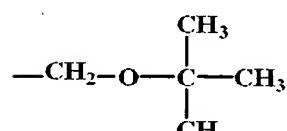
(A-2)-3



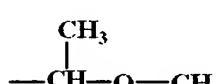
(A-2)-4



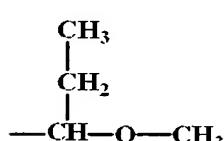
(A-2)-5



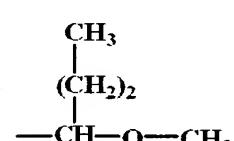
(A-2)-6



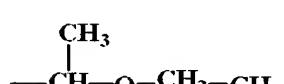
(A-2)-7



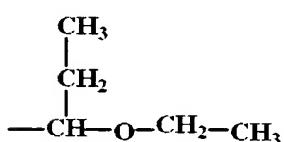
(A-2)-8



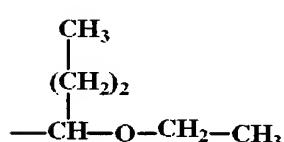
(A-2)-9



(A-2)-10



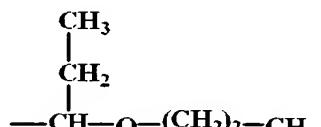
(A-2)-11



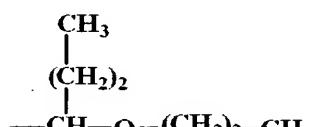
(A-2)-12



(A-2)-13



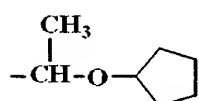
(A-2)-14



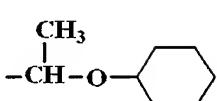
(A-2)-15

【0062】

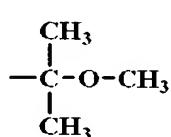
【化45】



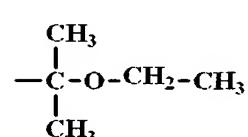
(A-2)-16



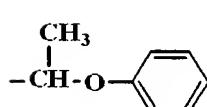
(A-2)-17



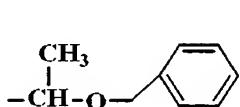
(A-2)-18



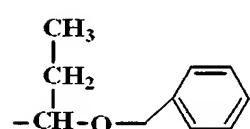
(A-2)-19



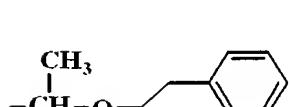
(A-2)-20



(A-2)-21



(A-2)-22



(A-2)-23

【0063】

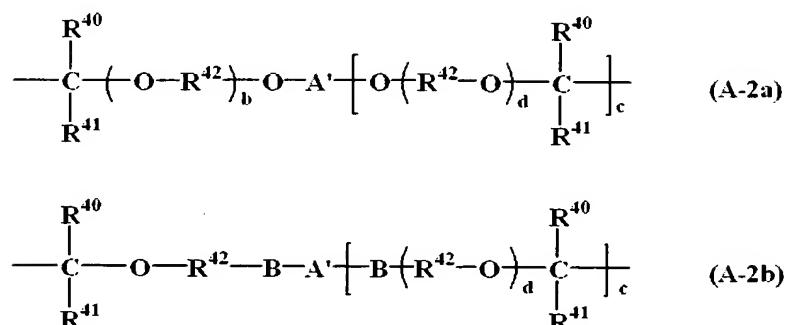
上記式（A-2）で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【0064】

また、一般式（A-2a）あるいは（A-2b）で表される酸不安定基によつてベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【0065】

【化46】



【0066】

式中、R⁴⁰、R⁴¹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁴⁰とR⁴¹は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴⁰、R⁴¹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁴²は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、b、dは0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、cは1～7の整数である。A'は、(c+1)価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。

【0067】

この場合、好ましくは、A'は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又

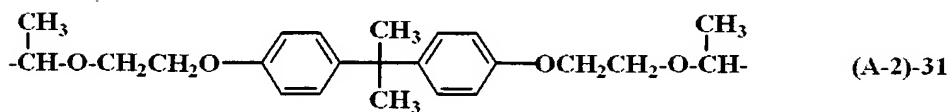
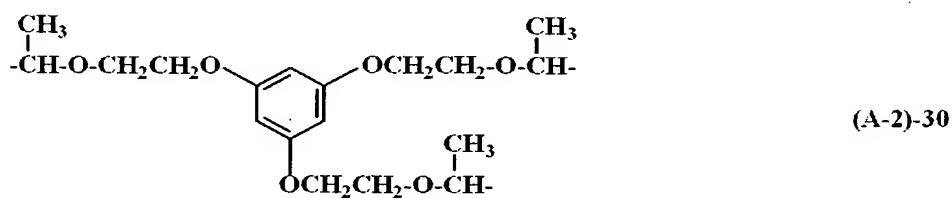
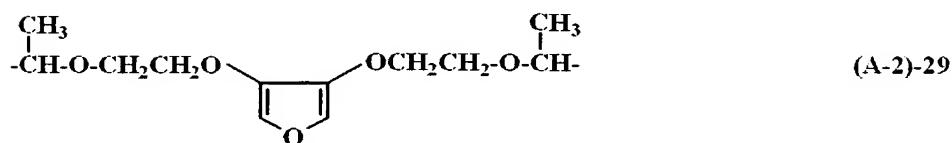
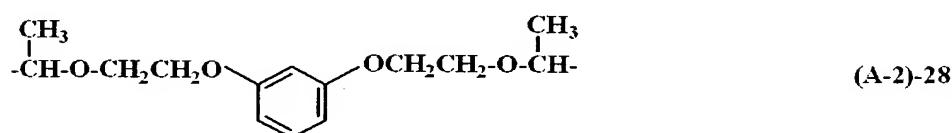
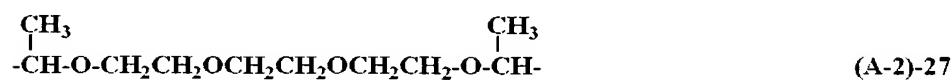
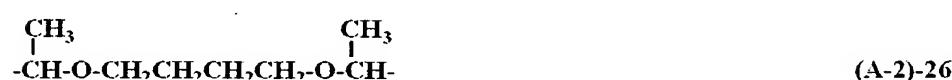
は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシリル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、cは好ましくは1～3の整数である。

【0068】

一般式(A-2a)、(A-2b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(A-2)-24～(A-2)-31のものが挙げられる。

【0069】

【化47】



【0070】

次に、式 (A-3) において R³⁴、R³⁵、R³⁶は、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の 1 値炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、R³⁴と R³⁵、R³⁴と R³⁶、R³⁵と R³⁶とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数 3 ~ 20 の環を形成してもよい。

【0071】

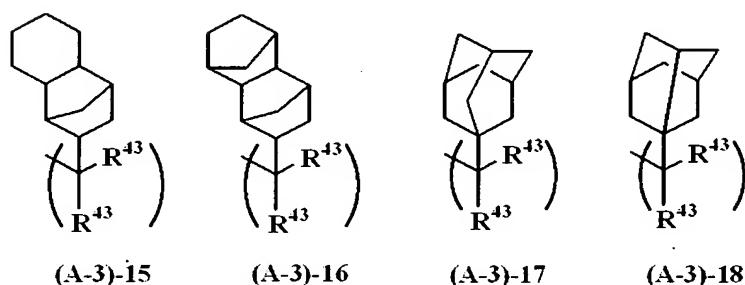
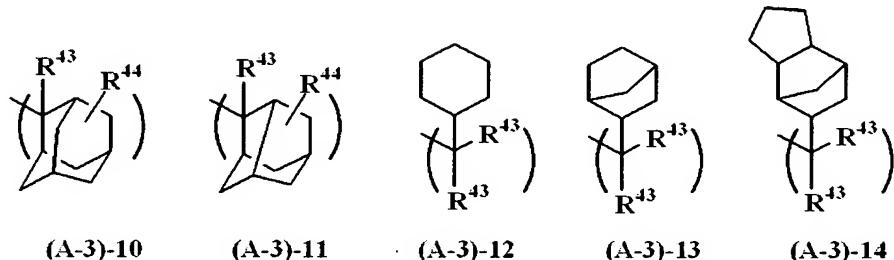
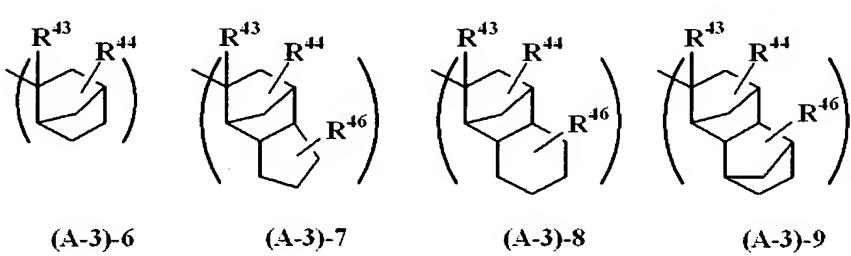
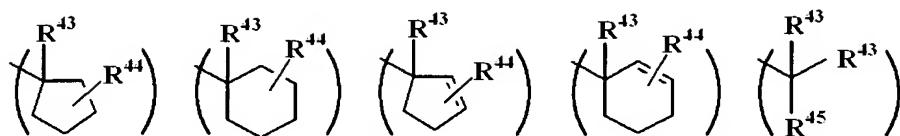
式 (A-3) に示される三級アルキル基としては、t e r t -ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、t e r t -アミル基等を挙げることができる。

【0072】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 を具体的に挙げることもできる。

【0073】

【化48】



【0074】

上記式 (A-3)-1 ~ (A-3)-18 中、R⁴³は同一又は異種の炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。R⁴⁴、R⁴⁶は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁴⁵は炭素数6~20のフェニル基等のアリール基を示す。

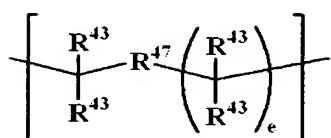
【0075】

更に下記式 (A-3)-19、(A-3)-20に示すように、2価以上のア

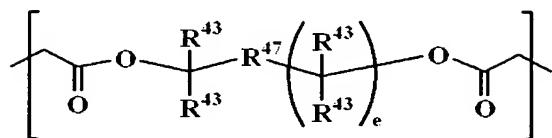
ルキレン基、アリーレン基であるR⁴⁷を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(A-3)-19、(A-3)-20中、R⁴³は前述と同様、R⁴⁷は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。eは1～3の整数である。

【0076】

【化49】



(A-3)-19



(A-3)-20

【0077】

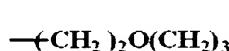
更に、式(A-3)中のR³⁴、R³⁵、R³⁶は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(A)-1～(A)-7に示すものを挙げることができる。

【0078】

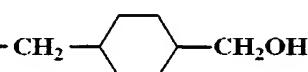
【化50】



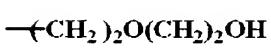
(A)-1



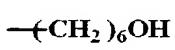
(A)-2



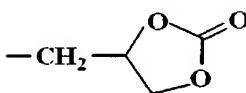
(A)-3



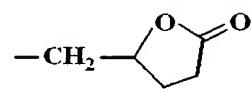
(A)-4



(A)-5



(A)-6



(A)-7

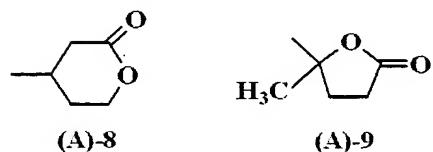
【0079】

式(A-1)、(A-2)、(A-3)中のR³⁰、R³³、R³⁶は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換アリール基、ベンジル基、フェネ

チル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する上記式(A)-1～(A)-7で示されるようなアルキル基、あるいは下記式(A)-8、(A)-9で示されるオキソアルキル基を挙げることができる。

[0 0 8 0]

【化 5 1】



[0 0 8 1]

また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

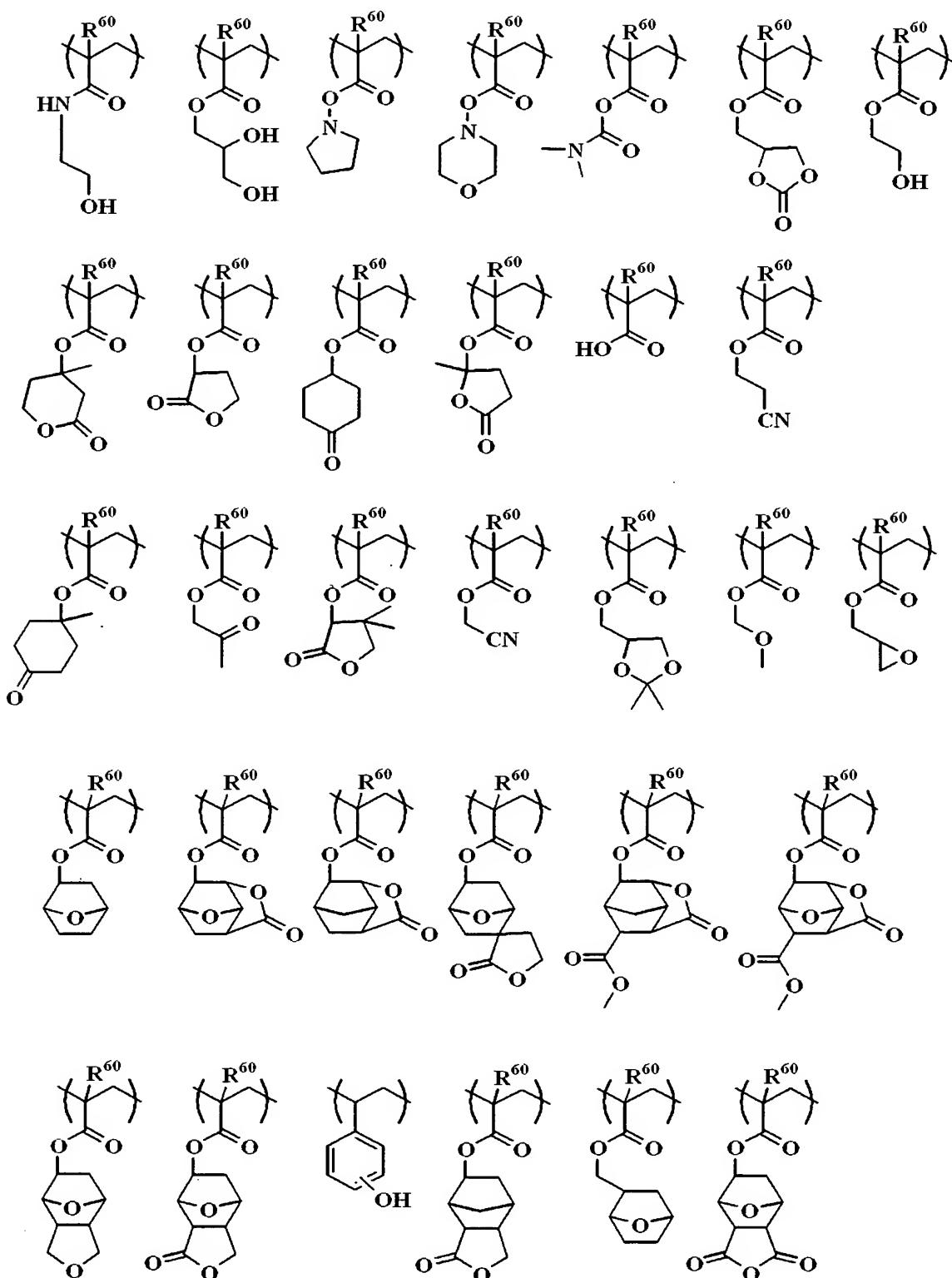
[0082]

本発明の珪素含有高分子化合物は、更に上記以外に、密着性を向上させるための置換基を含むモノマーを加えて重合させることができる。密着性向上のためのモノマーとは、無水物、エステル（ラクトン）、カーボネート、アルコール、アミド、ケトンなどの親水性置換基を含むものであり、例えば下記のようなものが挙げられる。

ここで、R⁶⁰は水素原子、メチル基、又はシアノ基である。

[0083]

【化 52】



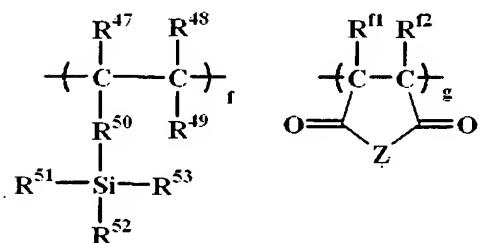
【0084】

なお、一般式（16）で示される下記繰り返し単位 f は、ビニルシラン又はア

リルシラン誘導体を重合して得ることができるが、下記繰り返し単位 g の無水マレイン酸、マレイミド誘導体と交互共重合することが知られている。

【0085】

【化53】

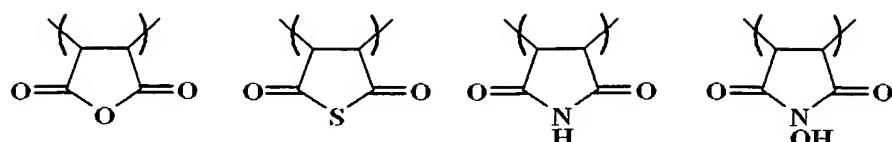


(式中、R⁴⁷～R⁵³は上記の通りであり、R^{f1}、R^{f2}は同一又は異種の水素原子、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基である。ZはO、S、NH、NOH、NCH₃又はNCH₂COO-R³⁴R³⁵R³⁶であり、R³⁴、R³⁵、R³⁶は上記の通りである。)

【0086】

上記繰り返し単位 g としては、下記式 (g)-1～(g)-11のものが例示される。

【化54】

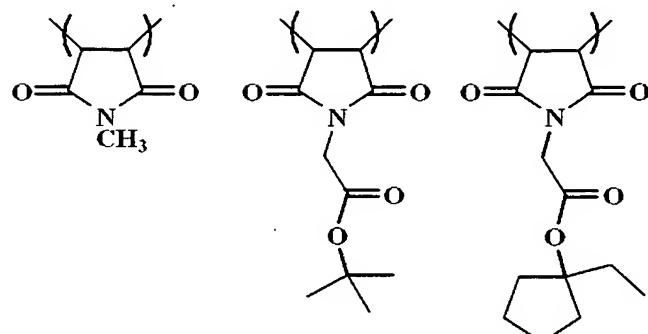


(g)-1

(g)-2

(g)-3

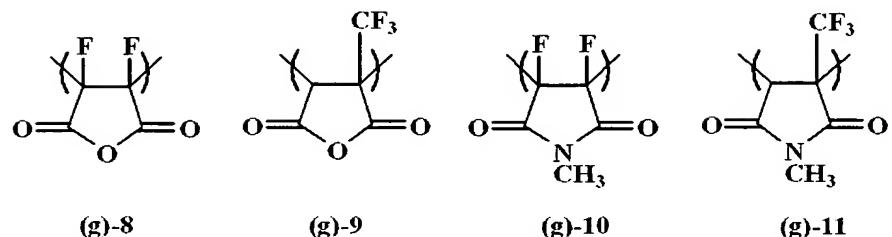
(g)-4



(g)-5

(g)-6

(g)-7



(g)-8

(g)-9

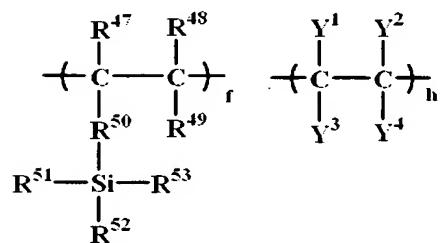
(g)-10

(g)-11

【0087】

更に、一般式(16)で示される繰り返し単位fは、下記繰り返し単位hと交互共重合することが知られている。

【化55】



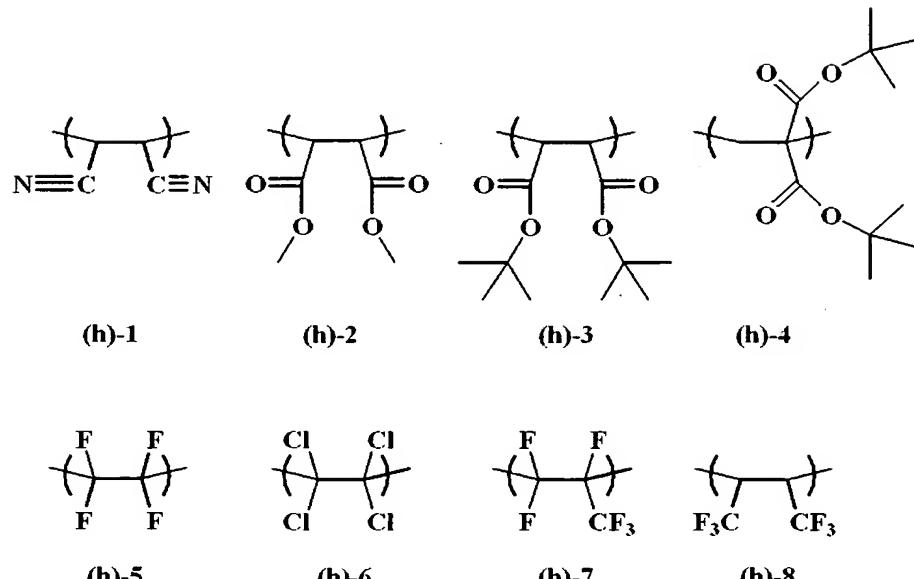
【0088】

上記式中、R⁴⁷～R⁵³は上記の通りである。Y¹、Y²、Y³、Y⁴は、それぞれ水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、又はフッ素置換アルキル基を示し、同一であっても異なっていてもよい。

重合可能な繰り返し単位 h としては、下記式 $(h) - 1 \sim (h) - 8$ を例示することができる。

[0089]

【化 5 6】



[0 0 9 0]

上記高分子化合物を製造する場合、一般的には上記モノマー類と溶媒を混合し、触媒を添加して、場合によっては加熱あるいは冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤（あるいは触媒）の種類、開始の方法（光、熱、放射線、プラズマなど）、重合条件（温度、圧力、濃度、溶媒、添加物）などによっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、過酸化物（例えばベンゾイルパーオキサイド）やアゾ化合物（例えばAIBN）などのラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、ナフチルナフタレンやアルキルリチウムなどの触媒を用いたアニオン重合、硫酸やルイス酸触媒を用いたカチオン重合などが一般的である。これらの重合は、その常法に従って行うことができる。

[0091]

ここで、式（1）～（3）の置換基を有する繰り返し単位、特に式（4）～（8）の繰り返し単位の a_1 、式（9）、（16）の珪素を含有する繰り返し単位の a_2 を必須とし、加えて上記式（A-1）～（A-3）等の酸不安定基を有するモノマーに由来する繰り返し単位の a_3 、密着性を向上させるための置換基を

含むモノマーに由来する繰り返し単位の a_4 、繰り返し単位 g の a_5 、繰り返し単位 h の a_6 を加えることができ、 $a_1 \sim a_6$ の含有量は下記の通りであることが好ましい。

$$0.1 \leq a_1 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.85$$

$$0.05 \leq a_2 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.8$$

$$0 \leq a_3 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.5$$

$$0.1 \leq a_4 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.85$$

$$0 \leq a_5 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.7$$

$$0 \leq a_6 / (a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5 + a_6) \leq 0.7$$

【0092】

なお、複数の種類の珪素含有基、あるいは複数の種類の一般式（1）～（3）で示される酸不安定基を共重合、あるいは異なる珪素含有基あるいは異なる一般式（1）～（3）で示される密着性基を共重合した複数のポリマー同士のブレンド、あるいは異なる分子量、分散度の複数のポリマーをブレンドすることもできる。

【0093】

本発明の高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（G P C）におけるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～100,000の範囲であり、好ましくは2,000～50,000の範囲である。分子量分布は1.0～3.0が好ましく、2.0以下がより好ましく、重合後のポリマーの高分子量成分あるいは低分子成分をカットして1.5以下の狭分散ポリマーにすることはレジスト解像性向上のために好ましい方法である。

【0094】

本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベース樹脂として有効であり、本発明のレジスト材料は、上記高分子化合物を含有する。この場合、本発明のレジスト材料は特には化学增幅型として有効に用いられ、とりわけ化学增幅ポジ型として用いることが好ましい。

【0095】

この場合、化学增幅ポジ型レジスト材料としては、

(1) 上記高分子化合物、

(2) 酸発生剤、

(3) 有機溶剤

を含有し、好ましくは

(4) 溶解阻止剤

を含有し、更に好ましくは

(5) 塩基性化合物

を含有することが望ましい。

【0096】

本発明のレジスト材料に使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコルモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類、 γ -ブチルラクトン等のラクトン類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0097】

有機溶剤の使用量は、ベース樹脂 100 部（質量部、以下同じ）に対して 200~1,000 部、特に 400~800 部が好適である。

[0098]

本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物（以下、酸発生剤）、有機溶剤、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

[0099]

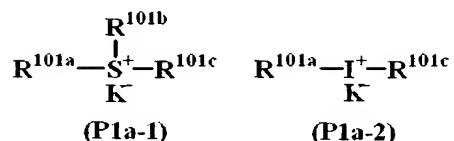
本発明で使用される酸発生剤としては、

- i. 下記一般式 (P 1 a - 1)、(P 1 a - 2) 又は (P 1 b) のオニウム塩、
- i i. 下記一般式 (P 2) のジアゾメタン誘導体、
- i i i. 下記一般式 (P 3) のグリオキシム誘導体、
- i v. 下記一般式 (P 4) のビススルホン誘導体、
- v. 下記一般式 (P 5) のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、
- v i. β -ケトスルホン酸誘導体、
- v i i. ジスルホン誘導体、
- v i i i. ニトロベンジルスルホネート誘導体、
- i x. スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

[0 1 0 0]

【化 5 7】



(式中、R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、R^{101b}とR^{101c}とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、R^{101b}、R^{101c}はそれぞれ炭素数1～6のアルキ

レン基を示す。K-は非求核性対向イオンを表す。)

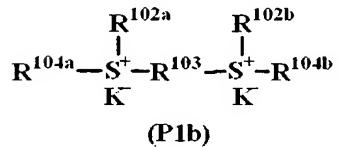
【0101】

上記R^{101a}、R^{101b}、R^{101c}は互いに同一であっても異なっていてもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メトキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K-の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフ

ルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0102】

【化58】



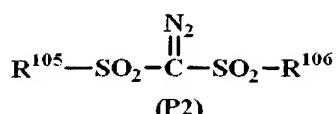
(式中、R^{102a}、R^{102b}はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R¹⁰³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。R^{104a}、R^{104b}はそれぞれ炭素数3～7の2-オキソアルキル基を示す。K⁻は非求核性対向イオンを表す。)

【0103】

上記R^{102a}、R^{102b}として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。R¹⁰³としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサンジメチレン基等が挙げられる。R^{104a}、R^{104b}としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K⁻は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

【0104】

【化59】



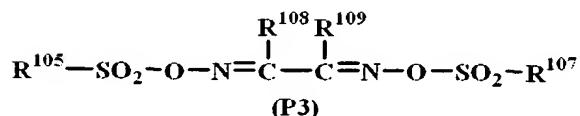
(式中、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。)

【0105】

R¹⁰⁵、R¹⁰⁶のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブロキシフェニル基、m-tert-ブロキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0106】

【化60】



(式中、R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン

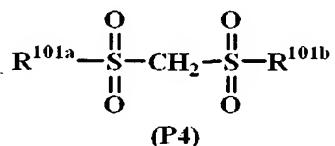
化アリール基、又は炭素数7～12のアラルキル基を示す。R¹⁰⁸、R¹⁰⁹は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0107】

R¹⁰⁷、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、R¹⁰⁵、R¹⁰⁶で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、R¹⁰⁸、R¹⁰⁹のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0108】

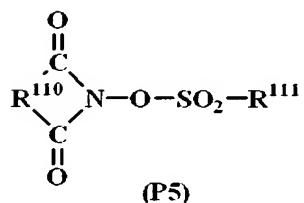
【化61】



(式中、R^{101a}、R^{101b}は上記と同様である。)

【0109】

【化62】



(式中、R¹¹⁰は炭素数6～10のアリーレン基、炭素数1～6のアルキレン基又は炭素数2～6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。R¹¹¹は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3～5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されてい

てもよい。)

【0110】

ここで、R¹¹⁰のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、フェニルエチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルネン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。R¹¹¹のアルキル基としては、R^{101a}～R^{101c}と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブレニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシベンチル基、エトキシベンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0111】

なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t e r t -ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、t e r t -ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、p-t e r t -ブトキシフェニル基、p-アセチルフェニル基、p-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ピリジル基、

フリル基等が挙げられる。

【0112】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸（p-tert-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス（p-tert-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス（p-tert-ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（2-ノルボニル）メチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、エチレンビス【メチル（2-オキソシクロペンチル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート】、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩。

【0113】

ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシリスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（s e c-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（t e r t-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（n-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（s e c-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（t e r t-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシリスルホニル-1-（t e r t-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシリスルホニル-1-（t e r t-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-t e r t-アミルスルホニル-1-（t e r t-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体。

【0114】

ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）- α -ジシクロヘキシリグリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-（p-トルエンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）- α -ジシクロヘキシリグリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-（n-ブタンスルホニル）-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-（メタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（トリフルオロメタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（t e r t-ブタンスルホニル）- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-（パ

—フルオロオクタンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(シクロヘキサンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(ベンゼンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(p-フルオロベンゼンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(キシレンスルホニル) — α -ジメチルグリオキシム、ビス—O—(カンファースルホニル) — α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体。

【0115】

ビスナフチルスルホニルメタン、ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスマチルスルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビスプロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニルメタン、ビス—p-トルエンスルホニルメタン、ビスベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体。

2-シクロヘキシカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体。

p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体。

1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体。

【0116】

N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-

クロロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸エステル、N-ビドロキシスクシンイミド1-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ2-フェニルマレイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフルタリイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフルタリイミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシリメチル(2-オキソシクロヘキシリ)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシリ)スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンス

ルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ペンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が好ましく用いられる。

【0117】

なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0118】

酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して好ましくは0.1~50部、より好ましくは0.5~40部である。0.1部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0119】

溶解阻止剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノ

ール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0120】

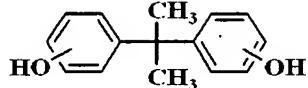
なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

【0121】

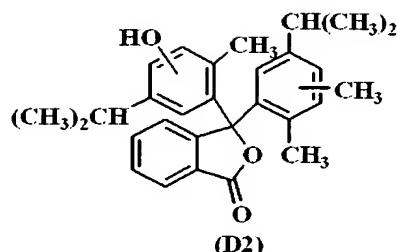
この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式（D1）～（D14）で示されるものが好ましい。

【0122】

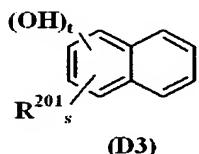
【化63】



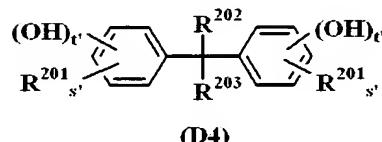
(D1)



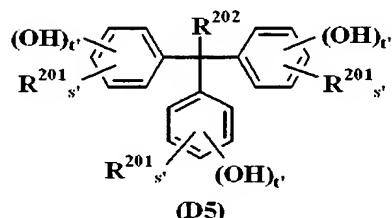
(D2)



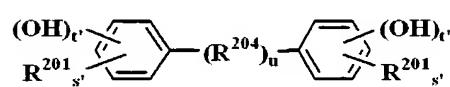
(D3)



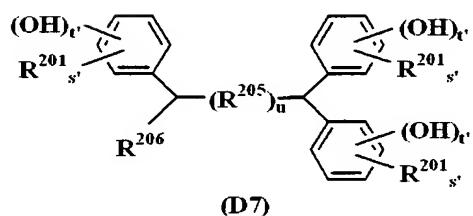
(D4)



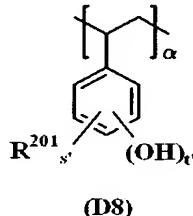
(D5)



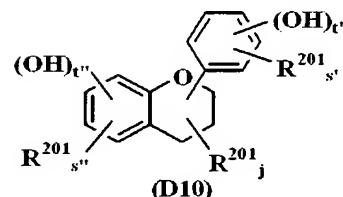
(D6)



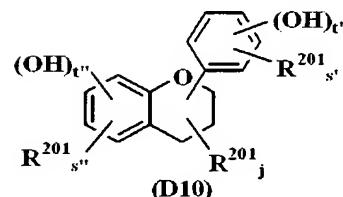
(D7)



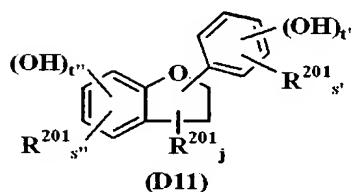
(D8)



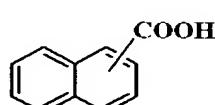
(D9)



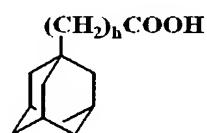
(D10)



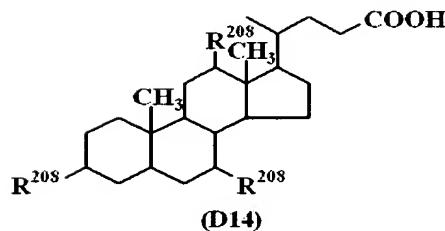
(D11)



(D12)



(D13)



(D14)

(但し、上記式中 R²⁰¹、R²⁰²はそれぞれ水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。R²⁰³は水素原子、又は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは - (R²⁰⁷)_hCOOH を示す。R²⁰⁴は - (CH₂)_i - (i = 2～10) 、炭素数 6～10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R²⁰⁵が炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 6～10 のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R²⁰⁶は水素原子、炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R²⁰⁷は炭素数 1～10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R²⁰⁸は水素原子又は水酸基を示す。j は 0～5 の整数である。u、h は 0 又は 1 である。s、t、s'、t'、s''、t'' はそれぞれ s + t = 8、s' + t' = 5、s'' + t'' = 4 を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも 1 つの水酸基を有するような数である。α は式 (D8)、(D9) の化合物の分子量を 100～1,000 とする数である。)

【0123】

なお、上記化合物の重量平均分子量は 100～1,000、好ましくは 150～800 である。溶解阻止剤の配合量は、ベース樹脂 100 部に対して 0～50 部、好ましくは 5～50 部、より好ましくは 10～30 部であり、単独又は 2 種以上を混合して使用できる。配合量が少ないと解像性の向上がない場合があり、多すぎるとパターンの膜減りが生じ、解像度が低下する傾向がある。

【0124】

更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。

塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中の酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0125】

このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0126】

具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペントミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペントミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペントミン等が例示される。

【0127】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、N,N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トril）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリジン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-t e r t -ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体

、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、ブテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

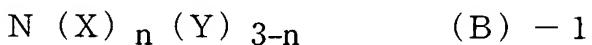
【0128】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン）等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチ

ル) イソニコチニアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0129】

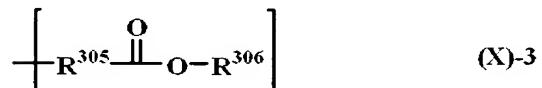
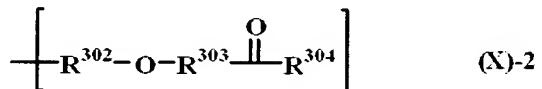
更に、下記一般式 (B) - 1 で示される塩基性化合物から選ばれる 1 種又は 2 種以上を配合することもできる。



(式中、n は 1、2 又は 3 である。側鎖 X は同一でも異なっていてもよく、下記一般式 (X) - 1 ~ (X) - 3 で表すことができる。側鎖 Y は同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X 同士が結合して環を形成してもよい。)

【0130】

【化64】



【0131】

ここで、R³⁰⁰、R³⁰²、R³⁰⁵は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰¹、R³⁰⁴は水素原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を 1 あるいは複数含んでいてもよい。R³⁰³は単結合、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁰⁶は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を

1あるいは複数含んでいてもよい。

【0132】

上記一般式（B）-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。

トリス（2-メトキシメトキシエチル）アミン、トリス{2-（2-メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（2-メトキシエトキシメトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-メトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-エトキシエトキシ）エチル}アミン、トリス{2-（1-エトキシプロポキシ）エチル}アミン、トリス[2- {2-（2-ヒドロキシエトキシ）エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6、トリス（2-フルミルオキシエチル）アミン、トリス（2-ホルミルオキシエチル）アミン、トリス（2-アセトキシエチル）アミン、トリス（2-ブチリルオキシエチル）アミン、トリス（2-イソブチリルオキシエチル）アミン、トリス（2-バレリルオキシエチル）アミン、トリス（2-ピバロイルオキシエチル）アミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（アセトキシアセトキシ）エチルアミン、トリス（2-メトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス（2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル）アミン、トリス[2-（2-オキソプロポキシ）エチル]アミン、トリス[2-（メトキシカルボニルメチル）オキシエチル]アミン、トリス[2-（tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ）エチル]アミン、トリス[2-（シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ）エチル]アミン、トリス（2-メトキシカルボニルエチル）アミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキシエチル）2-（メトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）2-（エトキシカルボニル）エチルアミン、N, N-ビス（2-アセトキ

シエチル) 2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-[(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-[(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) 2-[(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) 2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) 2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) 2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N, N-ビス(2-メトキシエチル) 2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]

ル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2-(メトキシカルボニル)エチル] アミン、N-ブチルビス [2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル] アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-メチルビス(2-ピバロイルオキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシリビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 β -(ジエチルアミノ)- δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0133】

更に、下記一般式(B)-2に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【化65】



(式中、Xは前述の通り、R³⁰⁷は炭素数2～20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィドを1個あるいは複数個含んでいてもよい。)

【0134】

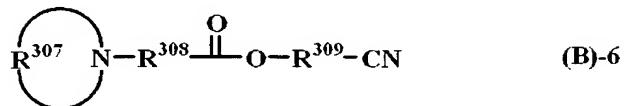
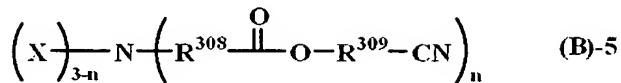
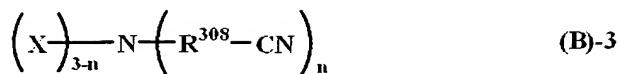
上記式(B)-2としては具体的には、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジン、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ)エチル]モルホリン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピロリジン、1-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]ピペリジン、4-[2-[2-(2-メトキシエトキシ)メトキシ]エチル]モルホリン、酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、酢酸2-ピペリジノエチル、酢酸2-モルホリノエチル、ギ酸2-(1-ピロリジニル)エチル、プロピオン酸2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸2-(1-ピロリジニル)エチル、4-[2-(メトキシカル

ボニルオキシ) エチル] モルホリン、1-[2-(t-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸2-(2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル) メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0135】

更に、下記一般式 (B)-3～(B)-6で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【化66】



(式中、X、R³⁰⁷、nは前述の通り、R³⁰⁸、R³⁰⁹は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0136】

シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオノニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオノ

ロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-3-アミノ(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオノニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオノニトリル、N,N-ビス(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオノニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(シアノメチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-1-ピロリジンプロピオノニトリル、1-ピペリジンプロピオノニトリル、4-モルホリンプロピオノニトリル、1-ピロリジニアセトニトリル、1-ピペリジニアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N,N-ビス(2-ア

セトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] - 3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル) - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] - 3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ビペリジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ビペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル)が例示される。

【0137】

なお、本発明の塩基化合物の配合量はベース樹脂100部に対して0.001～2部、特に0.01～1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0138】

分子内に $\equiv C-COOH$ で示される基有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、塗化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【0139】

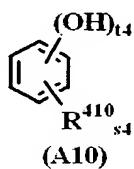
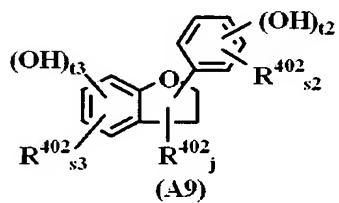
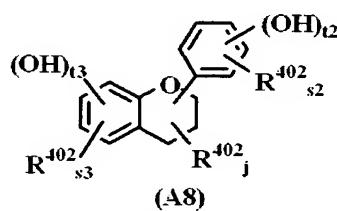
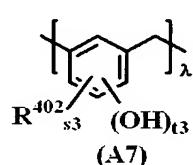
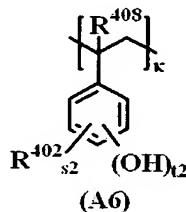
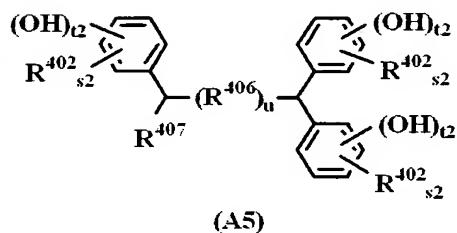
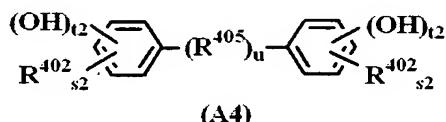
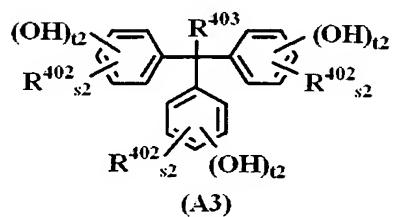
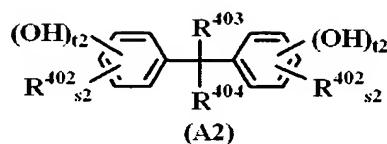
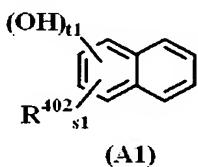
[I群]

下記一般式(A1)～(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-R^{401}-COOH$ (R401は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸

基（C）と $\equiv C-COOH$ で示される基（D）とのモル比率为 $C/(C+D) = 0.1 \sim 1.0$ である化合物。

【0140】

【化67】



（但し、式中R⁴⁰⁸は水素原子又はメチル基を示す。R⁴⁰²、R⁴⁰³はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。R⁴⁰⁴は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは-(R⁴⁰⁹)_h-COOR'基（R'は水素原子又は-R⁴⁰⁹-COOH）を示す。R⁴⁰⁵は-(CH₂)_i-（i=2～10）、炭素数6～1

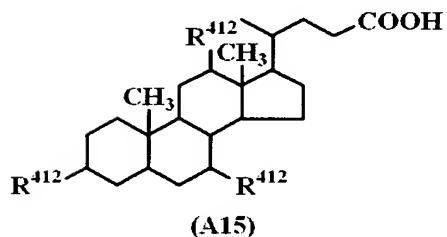
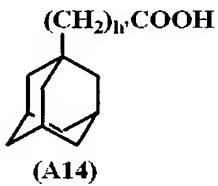
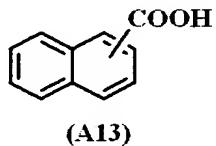
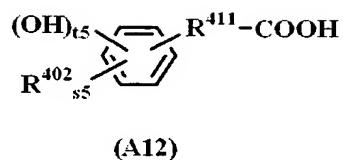
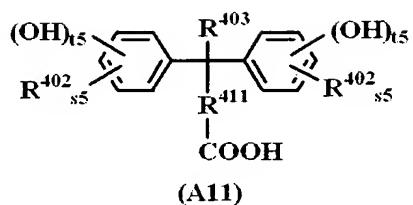
0のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す、R⁴⁰⁶は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。R⁴⁰⁷は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。R⁴⁰⁹は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は-R⁴¹¹-COOH基を示す。R⁴¹⁰は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は-R⁴¹¹-COOH基を示す。R⁴¹¹は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。jは0～3、s₁～s₄、t₁～t₄はそれぞれs₁+t₁=8、s₂+t₂=5、s₃+t₃=4、s₄+t₄=6を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。κは式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。λは式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

【0141】

[I I 群]

下記一般式(A11)～(A15)で示される化合物。

【化68】



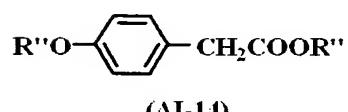
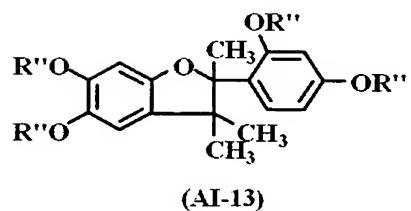
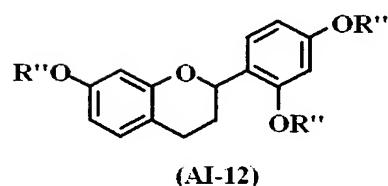
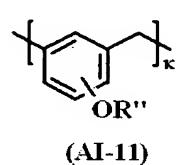
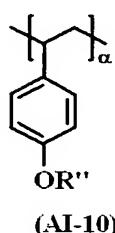
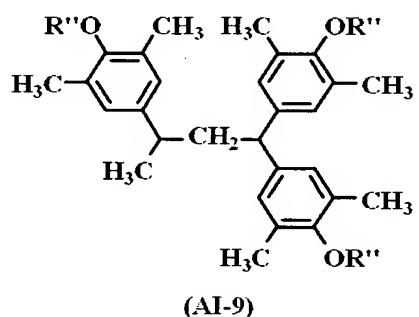
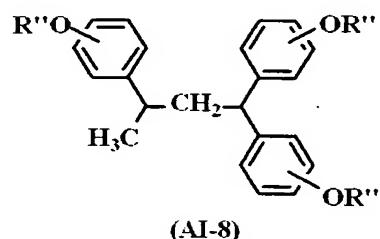
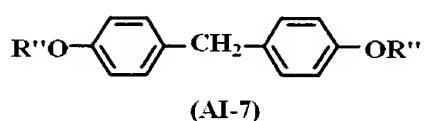
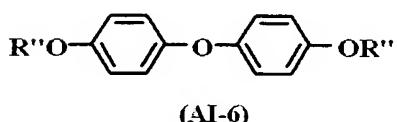
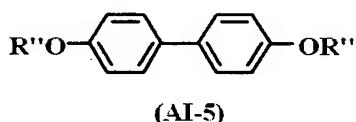
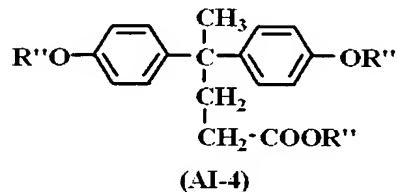
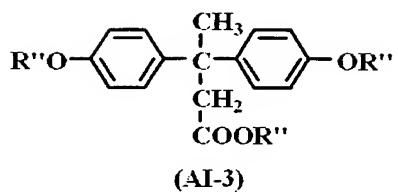
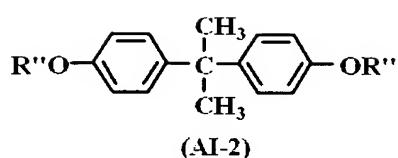
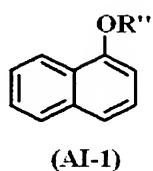
(R⁴⁰²、R⁴⁰³、R⁴¹¹は上記と同様の意味を示す。R⁴¹²は水素原子又は水酸基を示す。s 5、t 5は、s 5 ≥ 0、t 5 ≥ 0で、s 5 + t 5 = 5を満足する数である。h'は0又は1である。)

【0142】

本成分として、具体的には下記一般式 (A I - 1) ~ (A I - 14) 及び (A II - 1) ~ (A II - 10) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0143】

【化69】

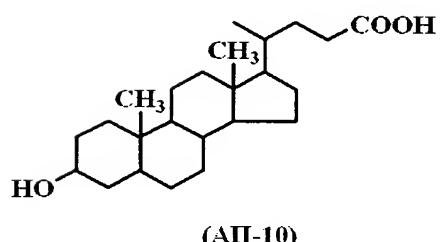
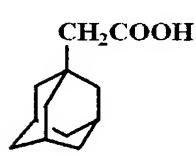
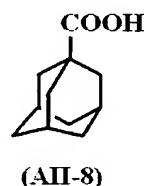
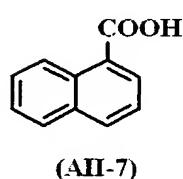
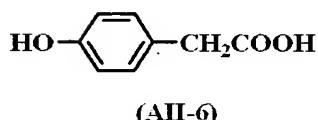
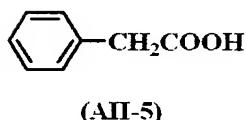
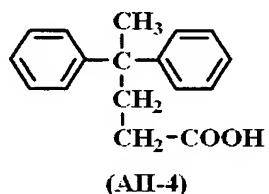
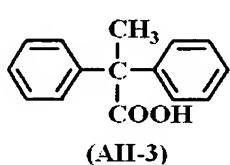
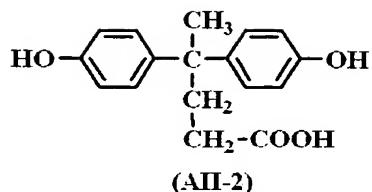
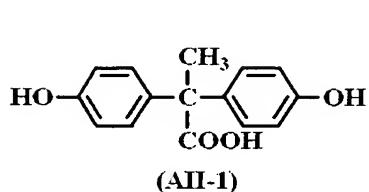


(式中、R'、'は水素原子又は CH_2COOH 基を示し、各化合物においてR'、'の10~100モル%は CH_2COOH 基である。 α 、 κ は上記と同様の意味)

を示す。)

【0144】

【化70】



【0145】

なお、上記分子内に $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0146】

上記分子内に $\equiv \text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ましくは0.1~3部、更に好ましくは0.1~2部である。5部より多いとレジスト材料の

解像性が低下する場合がある。

【0147】

界面活性剤の例としては、特に限定されるものではないが、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスティアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプトダクツ）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業）、フロラードFC430、FC431FC-4430（住友スリーエム）、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、サーフィノールE1004、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（旭硝子）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP-341、X-70-092、X-70-093（信越化学工業）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローNo. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業）が挙げられ、中でもFC430、FC-4430、サーフロンS-381、サーフィノールE1004、KH-20、KH-30が好適である。これらは単独あるいは2種以上の組み合わせで用いることができる。

【0148】

本発明の化学增幅ポジ型レジスト材料中の界面活性剤の添加量としては、レジスト材料組成物中の固形分100部に対して2部以下、好ましくは1部以下である。

【0149】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピンドルコーティング等の手法で膜厚が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 、10秒～10分間、好ましくは $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長 300 nm 以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量 $1 \sim 200\text{ mJ/cm}^2$ 程度、好ましくは $10 \sim 100\text{ mJ/cm}^2$ 程度となるように照射した後、ホットプレート上で $60 \sim 150^\circ\text{C}$ 、10秒～5分間、好ましくは $80 \sim 130^\circ\text{C}$ 、30秒～3分間ポストエクスposure（PEB）する。更に、 $0.1 \sim 5\%$ 、好ましくは $2 \sim 3\%$ テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも $254 \sim 120\text{ nm}$ の遠紫外線又はエキシマレーザー、特に 193 nm のArF、 146 nm のKr₂、 134 nm のKrAr等のエキシマレーザー、 157 nm のF₂、 126 nm のAr₂等のレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0150】

本発明のパターン形成方法を図示する。

図1は、露光、PEB、現像によって珪素含有レジストパターンを形成し、酸素ガスエッティングによって下地の有機膜パターンを形成し、ドライエッティングによって被加工膜の加工を行う方法を示す。ここで、図1（A）において、1は下地基板、2は被加工基板（SiO₂、SiN等）、3は有機膜（ノボラック、ポリヒドロキシスチレン等）、4は本発明に係る珪素含有高分子化合物を含むレジスト材料によるレジスト層であり、図1（B）に示したように、このレジスト層

の所用部分を露光5し、更に図1（C）に示したようにP E B、現像を行って露光領域を除去し、更に図1（D）に示したように酸素プラズマエッチング、図1（E）に示したように被加工基板エッチング（C F系ガス）を行って、パターン形成することができる。

【0151】

ここで、酸素ガスエッチングは酸素ガスを主成分とした反応性プラズマエッチングであり、高いアスペクト比で下地の有機膜を加工することができる。酸素ガスの他にオーバーエッチングによるT-トップ形状を防止するために、側壁保護を目的とするS O₂、N₂、N O₂、N H₃、C O、C O₂ガスを添加してもよい。また、現像後のレジストのスカムを除去し、ラインエッジを滑らかにしてラフネスを防止するために、酸素ガスエッチングを行う前に、短時間のフロン系ガスでエッチングすることも可能である。次に、被加工膜のドライエッチング加工は、被加工膜がS i O₂やS i₃N₄であれば、フロン系のガスを主成分としたエッチングを行う。フロン系ガスはC F₄、C H F₃、C H₂F₂、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、C₅F₁₂などが挙げられる。この時は被加工膜のドライエッチングと同時に、珪素含有レジスト膜を剥離することが可能である。被加工膜がポリシリコン、タンゲステンシリサイド、T i N／A lなどの場合は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングを行う。

【0152】

本発明の珪素含有レジスト材料は、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングに対して優れた耐性を示し、単層レジストと同じ加工方法を用いることもできる。

図2は、これを示すもので、図2（A）において、1は下地基板、6は被加工基板、4は上記したレジスト層であり、図2（B）、（C）に示したように、露光5及びP E B、現像を行った後、図2（D）に示したように被加工基板エッチング（C I系ガス）を行うことができるもので、このように被加工膜直上に本発明の珪素含有レジスト膜をパターン形成し、塩素、臭素ガスを主成分としたエッチングで被加工膜の加工を行うことができる。

【0153】

【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300 nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明の高分子化合物及びレジスト材料は、これらの特性より、特に優れた2層レジスト用の材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0154】

【実施例】

以下、合成例及び実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

珪素含有ポリマーの合成例

下記合成例で使用した重合モノマー1～7を下記に示す。

モノマー1：メタクリル酸1-(2-テトラヒドロフラニル)シクロペンチル

モノマー2：メタクリル酸1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペ
ンチル

モノマー3：5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(2-テトラヒドロフラニ
ル)シクロペンチル

モノマー4：5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(7-オキサノルボルナン
-2-イル)シクロペンチル

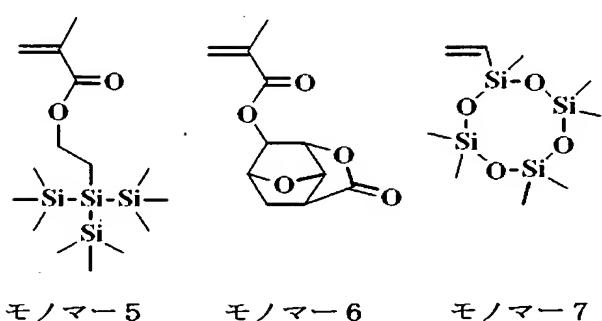
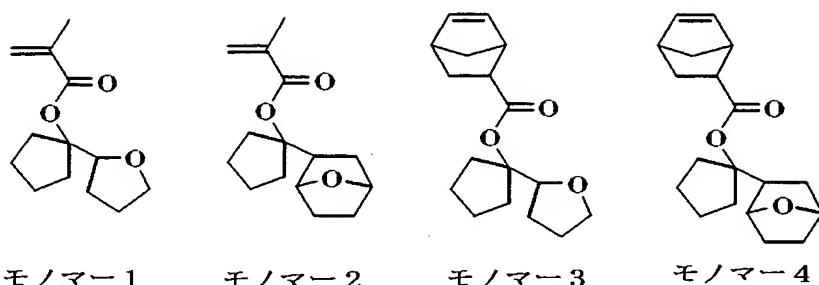
モノマー5：メタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチル

モノマー6：メタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ[4.2
.1.04.8]-9-ノナン

モノマー7：ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン

【0155】

【化71】



【0156】

[合成例1] メタクリル酸1-(2-テトラヒドロフラニル)シクロペンチル/メタクリル酸1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル/p-ヒドロキシスチレン共重合体(10:15:75)の合成(ポリマー1)

1 Lのフラスコ中でモノマー1を22.4 g、モノマー5を64.8 g、4-ヒドロキシスチレン90.0 gをTHF 300 mLに溶解させ、この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返し、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)；AIBNを5 g仕込んだ後、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0157】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、132 gの白色重合体メタクリル酸1-(2-テトラヒドロフラニル)シクロペンチル/メタクリル酸1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル/p-ヒドロキシスチレン共重合体が得られた。

【0158】

光散乱法により重量平均分子量 (M_w) が 16,000 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ($=M_w/M_n$) が 1.65 の重合体であることが確認できた。更に、 1H -NMR を測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が 10 : 15 : 75 の割合で含まれていることが確認できた。

【0159】

[合成例 2] メタクリル酸 1-(7-オキサノルボルナン-2-イル) シクロペンチル / メタクリル酸 1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル / p-ヒドロキシスチレン共重合体 (8 : 15 : 77) の合成 (ポリマー 2)

1 L のフラスコ中でモノマー 2 を 25.4 g、モノマー 5 を 64.8 g、4-ヒドロキシスチレン 90.0 g を THF 300 mL に溶解させ、この反応容器を窒素雰囲気下、-70 °Cまで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返し、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤 AIBN を 5 g 仕込んだ後、60 °Cまで昇温して 24 時間重合反応を行った。

【0160】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン / エーテル (3 : 2) 混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、130 g の白色重合体メタクリル酸 1-(7-オキサノルボルナン-2-イル) シクロペンチル / メタクリル酸 1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル / p-ヒドロキシスチレン共重合体が得られた。

【0161】

光散乱法により重量平均分子量が 15,500 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ($=M_w/M_n$) が 1.72 の重合体であることが確認できた。更に、 1H -NMR を測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が 8 : 15 : 77 の割合で含まれていることが確認できた。

【0162】

[合成例 3] メタクリル酸 1-(7-オキサノルボルナン-2-イル) シクロペンチル / メタクリル酸-3-オキソ-2,7-ジオキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] -9-ノナン / メタクリル酸 1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル

リルエチル／p-ヒドロキシスチレン共重合体（8：25：15：52）の合成
(ポリマー3)

1 Lのフラスコ中でモノマー2を25.4 g、モノマー6を33.6 g、モノマー5を64.8 g、4-ヒドロキシスチレン62.4 gをTHF 300 mLに溶解させ、この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返し、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを5 g仕込んだ後、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0163】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン／エーテル（3：2）混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈殿・分離したところ、139 gの白色重合体メタクリル酸1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチル／メタクリル酸-3-オキソ-2, 7-ジオキサトリシクロ[4.2.1.0 4.8]-9-ノナン／メタクリル酸1-トリス(トリメチルシリル)シリルエチル／p-ヒドロキシスチレン共重合体が得られた。

【0164】

光散乱法により重量平均分子量が15,500であり、GPC溶出曲線より分散度($=M_w/M_n$)が1.69の重合体であることが確認できた。更に、 1H -NMRを測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が8：25：15：52の割合で含まれていることが確認できた。

【0165】

[合成例4] メタクリル酸1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチル／ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン／無水マレイン酸共重合体（40：12：48）の合成（ポリマー4）

200 mLのフラスコにモノマー2を22.4 g、モノマー7を10 g、無水マレイン酸12.0 gを添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを4.0 g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン5 mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール4.5 L溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過し、40℃で減圧乾燥したところ、2

6 g の白色重合体メタクリル酸 1 - (7-オキサノルボルナン-2-イル) シクロペンチル／ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン／無水マレイン酸共重合体 (40 : 12 : 48) が得られた。

【0166】

光散乱法により重量平均分子量が 8,500 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ($=M_w/M_n$) が 1.82 の重合体であることが確認できた。更に、 1H -NMR を測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が 40 : 12 : 48 の割合で含まれていることが確認できた。

【0167】

[合成例 5] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1 - (2-テトラヒドロフラニル) シクロペンチル／ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン／無水マレイン酸共重合体 (38 : 12 : 50) の合成 (ポリマー 5)

200 mL のフラスコにモノマー 3 を 27.5 g、モノマー 7 を 10 g、無水マレイン酸 12.0 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 mL に溶解した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70°Cまで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として AIBN を 4.0 g 加え、55°Cまで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液にアセトン 5 mL を加えて希釈後、イソプロピルアルコール 4.5 L 溶液中に沈殿させ、得られた白色固体を濾過し、40°Cで減圧乾燥したところ、32 g の白色重合体 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1 - (2-テトラヒドロフラニル) シクロペンチル／ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン／無水マレイン酸共重合体 (38 : 12 : 50) が得られた。

【0168】

光散乱法により重量平均分子量が 6,500 であり、GPC 溶出曲線より分散度 ($=M_w/M_n$) が 1.77 の重合体であることが確認できた。更に、 1H -NMR を測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が 38 : 12 : 50 の割合で含まれていることが確認できた。

【0169】

[合成例 6] 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 1 - (7-オキサノルボル

ナン-2-イル) シクロペンチル/ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン/無水マレイン酸共重合体(37:13:50)の合成(ポリマー6)

200mLのフラスコにモノマー4を30.2g、モノマー7を10g、無水マレイン酸12.0gをプロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート50mLに添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤としてAIBNを4.0g加え、55℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液にアセトン5mLを加えて希釈後、イソプロピルアルコール4.5L溶液中に沈澱させ、得られた白色固体を濾過し、40℃で減圧乾燥したところ、36gの白色重合体5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(7-オキサノルボルナン-2-イル)シクロペンチル/ビニルヘプタメチルシクロテトラシロキサン/無水マレイン酸共重合体(37:13:50)が得られた。

【0170】

光散乱法により重量平均分子量が7,300であり、GPC溶出曲線より分散度($=M_w/M_n$)が1.68の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にはほぼ上記モノマーによる繰り返し単位が37:13:50の割合で含まれていることが確認できた。

【0171】

[比較合成例1] メタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチル/p-ヒドロキシスチレン(15:85)の合成(比較ポリマー1)

1Lのフラスコ中でメタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチル(モノマー5)85gとp-ヒドロキシスチレン220gをトルエン630mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを6.6g仕込んだ後、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0172】

得られたポリマーを精製するために、反応混合物をヘキサン/エーテル(3:2)混合溶媒中に注ぎ、得られた重合体を沈澱・分離したところ、191gの白色重合体メタクリル酸トリス(トリメチルシリル)シリルエチル/p-ヒドロキシスチレン共重合体(15:85)が得られた。

【0173】

光散乱法により重量平均分子量が13,500であり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.58の重合体であることが確認できた。更に、¹H-NMRを測定することにより、ポリマー中にはほぼ15:85で含まれていることが確認できた。

【0174】

ドライエッチング試験

合成例1～6、比較合成例1で得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5gに十分に溶解させ、0.1μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を作製した。

ポリマー溶液をスピンドルコートでシリコンウエハーに塗布して、100℃で90秒間ベークして500nm厚みのポリマー膜を作製した。

次に、ポリマー膜を作製したウエハーを下記2つの条件でドライエッチングを行い、エッチング前後のポリマー膜の膜厚差を求めた。

【0175】

(1) O₂ガスでのエッチング試験

東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	450 mTorr
R Fパワー	600W
A r ガス流量	40 sccm
O ₂ ガス流量	60 sccm
ギャップ	9 mm
時間	60 sec

【0176】

(2) C₁₂/B_C1₃系ガスでのエッチング試験

日電アネルバ株式会社製ドライエッチング装置L-507D-Lを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。

エッチング条件は下記に示す通りである。

チャンバー圧力	300 mTorr
R Fパワー	3.00 W
ギャップ	9 mm
Cl ₂ ガス流量	30 sccm
BCl ₃ ガス流量	30 sccm
CHF ₃ ガス流量	100 sccm
O ₂ ガス流量	2 sccm
時間	60 sec

【0177】

上記エッチング試験結果を表1に示す。

【表1】

ポリマー	O ₂ ガスエッチング速度 (nm/min)	Cl ₂ /BCl ₃ 系ガスエッチング速度 (nm/min)
ポリマー1	302	266
ポリマー2	322	288
ポリマー3	330	282
ポリマー4	333	276
ポリマー5	258	289
ポリマー6	256	292
比較ポリマー1	380	250

【0178】

レジスト評価例

表2に示す組成で、ポリマー1～6及び比較ポリマー1のシリコーンポリマー、酸発生剤（PAG1, 2）、塩基（トリブチルアミン、TMMEA、AAA、AACN）、溶解阻止剤（DRI1, 2）を配合し、FC-430（住友スリーエム製）0.01質量%を含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）溶媒1,000質量部に十分に溶解させ、0.1 μmのテフロン製のフィルターを濾過することによってレジスト液をそれぞれ調製した。な

お、表2の組成中、PAG1, 2、TMMEA、AAA、AACN、DRIL, 2は下記の通りである。

【0179】

シリコンウエハーに下層ノボラック系レジスト材料としてOPPR-800（東京応化工業（株）製）を塗布し、300°Cで5分間加熱し、硬化させて0.5 μmの厚みにした。

その上にブリューワーサイエンス社製反射防止膜（DUV-30）をスピンドルコートして110°Cで30秒、200°Cで60秒ベークして55nmの厚みにした。

レジスト液を硬化させたDUV-30／ノボラックレジスト上へスピンドルコーティングし、ホットプレートを用いて120°Cで60秒間ベークして0.2 μmの厚さにした。これをKrFエキシマレーザーステッパー；S203B（ニコン社製、NA0.68 σ0.75 2/3輪帯照明）を用いて露光し、120°Cで60秒間ベーク（PEB）後、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）で60秒間現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0180】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表2に示す。

評価方法：

0. 15 μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（E_{op}）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。

0. 15 μmラインアンドスペースを1:1のラインエッジラフネスを測定し、測定値を3σで算出した。

0. 15 μmラインアンドスペース1:10の孤立線のスペース部分をSEMで観察し、残渣が存在しているかどうか、また残渣の量を確認した。

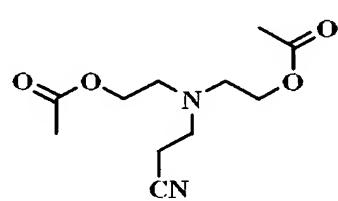
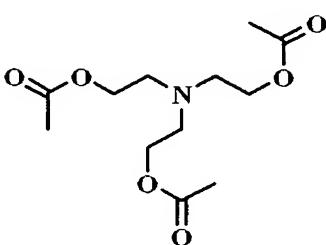
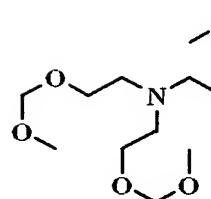
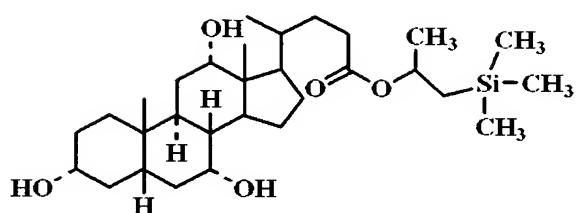
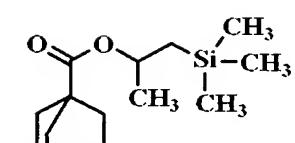
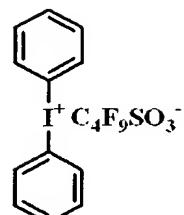
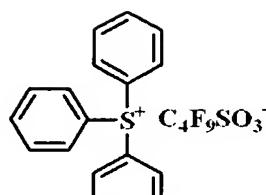
【0181】

【表2】

ポリマー (質量部)	酸発生剤 (質量部)	塩基 (質量部)	溶解 阻止剤 (質量部)	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	ラインエッジ ラフネス (nm)	スペース部分 の残渣
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	22	0.13	5.3	なし
ポリマー2 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	23	0.13	5.6	なし
ポリマー3 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	20	0.13	4.3	なし
ポリマー4 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	22	0.13	4.1	なし
ポリマー5 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	45	0.13	4.8	なし
ポリマー6 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	48	0.13	4.5	なし
ポリマー1 (100)	PAG2 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	16	0.13	5.9	なし
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA (0.2)	—	32	0.13	5.5	なし
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	AAA (0.2)	—	37	0.13	5.8	なし
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	AACN (0.2)	—	39	0.12	5.5	なし
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	DRI1	19	0.13	5.2	なし
ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	DRI2	18	0.13	5.0	なし
比較 ポリマー1 (100)	PAG1 (2)	トリプチルアミン (0.1)	—	38	0.14	9.5	多量の残渣 、スペース 部分が残渣 で埋まっている。

【0182】

【化72】



【図面の簡単な説明】

【図1】

酸素エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【図2】

塩素系エッチングを用いた加工プロセスの説明図である。

【符号の説明】

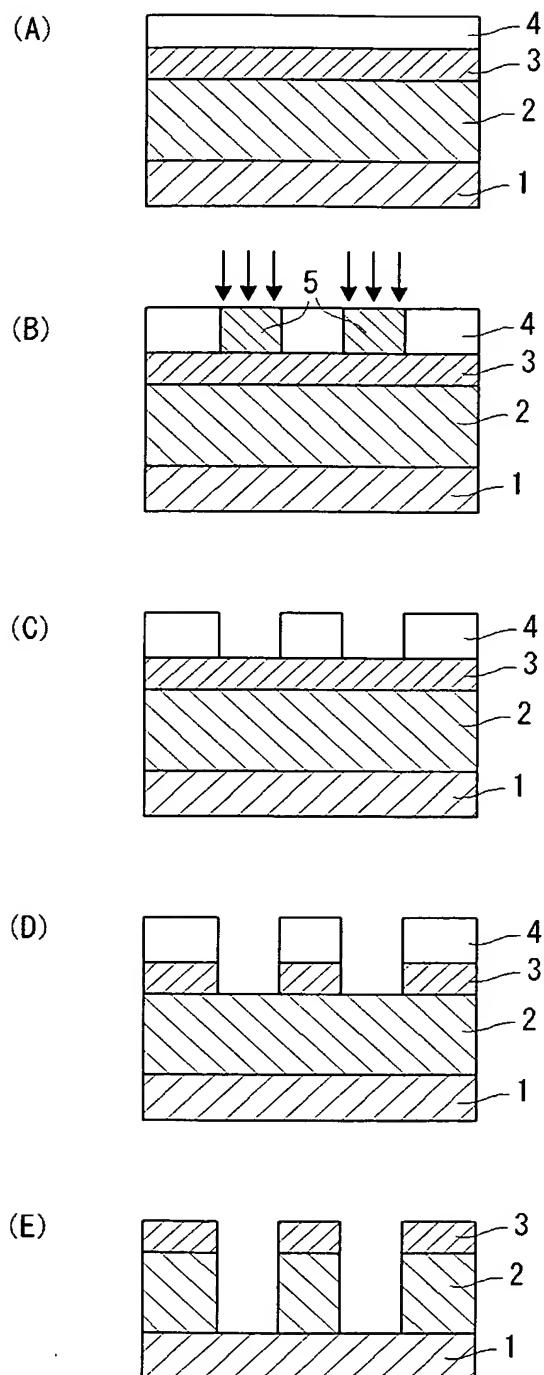
- 1 下地基板
- 2 被加工基板
- 3 有機膜
- 4 レジスト層
- 5 露光

6 被加工基板

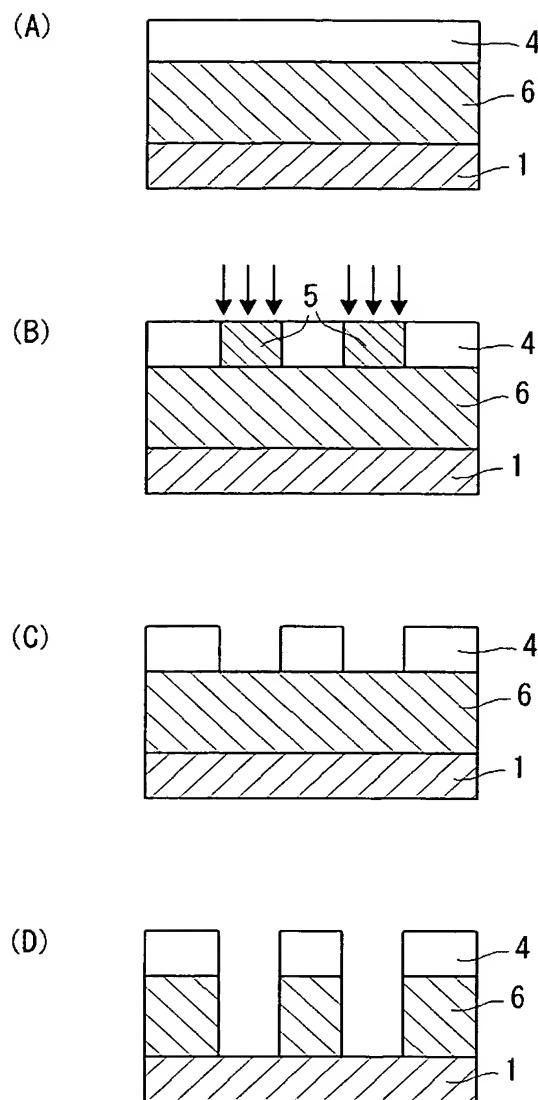
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】

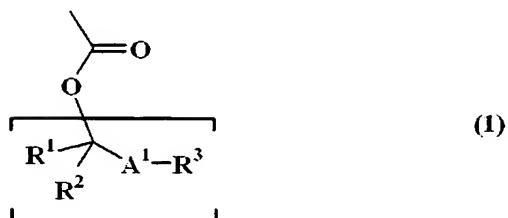


【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 硅素を含有する繰り返し単位と、下記一般式（1）で示される置換基を有する繰り返し単位を含有する高分子化合物。

【化1】



(A¹はフランジイル、テトラヒドロフランジイル又はオキサノルボルナンジイルから選ばれる2価の基。R¹、R²はそれぞれ独立に炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基。又は、R¹、R²は互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に脂肪族炭化水素環を形成してもよい。R³は水素原子又はヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状の1価炭化水素基。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、300 nm以下の波長における感度、解像性、酸素プラズマエッチング耐性に優れている。

【選択図】 なし

特願 2003-194033

出願人履歴情報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社